Hawaii

This material is restricted in use and cannot be quoted by title or abstract for propaganda purposes or in the popular press. Quotation of titles and abstracts in publications of purely technical or scientific nature is not prohibited.

Postverlagsort Dresden

BAND 103 MAI 1943 HEFT 2

UNIVERSITY OF HAWAII
OCT 11 1943
LIBRARY

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft,**

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker herausgegeben von

WOLFGANG OSTWALD
UNIVERSITÄT LEIPZIG

REFERATENTEIL UNTER DER REDAKTION VON Dr. Dr. **R. E. LIESEGANG**
Institut für Kolloidforschung, Kaiser-Wilhelm-Institut für Biophysik, Frankfurt a. M.

PATENTTEIL UNTER DER REDAKTION VON DIPL.-ING. Dr. Dr. **J. REITSTÖTTER,** BERLIN

WOLFGANG OSTWALD
ZUM 60. GEBURTSTAG
27. MAI 1943

IN GEMEINSCHAFT MIT

H. ERBRING

HERAUSGEGEBEN VON

A. LOTTERMOSER

Reproduced and Distributed in the Public Interest by
THE ALIEN PROPERTY CUSTODIAN

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Kolloid-Z.

EDWARDS BROTHERS, INC. ANN ARBOR, MICHIGAN, U.S.A.

INHALT

Lottermoser, A. (Dresden), Wolfgang Ostwald 60 Jahre alt 89

Lottermoser, A. (Dresden), Veröffentlichungen von Wo. Ostwald 91

Aus dem Institut für Kolloidforschung und Kaiser-Wilhelm-Institut für Biophysik, Frankfurt a. M.

Liesegang, Raphael Ed. (Frankfurt a. M.), Scheinoptik bei Kapillar-Erscheinungen (mit 5 Abb. auf 1 Tafel) 95

Aus dem Institut für Kolloidchemie der Technischen Hochschule Dresden.

Manegold, E., und **Charlotte Böhme** (Dresden), Über Kapillaren, Kapillarsysteme und Kapillarität, XXIV$_1$. „Zur Kenntnis des Berndel-Filters" (mit 8 Abb. im Text und auf 2 Tafeln) 96

Imhausen, A. (Witten/Ruhr), Die Fettsäure-Synthese und ihre Bedeutung für die Sicherung der deutschen Fettversorgung 105

Aus dem Zoologischen Institut Gießen.

Schmidt, W. J. (Gießen), Theodor Schwanns Gedanken zum molekularen Aufbau der Zelle 108

Aus dem Agrikulturchemischen Institut der Eidgen. Technischen Hochschule Zürich, Schweiz.

Pallmann, H., E. Frei und **H. Hamdi** (Zürich, Schweiz), Die Filtrationsverlagerungen hochdisperser Verwitterungs- und Humifizierungsprodukte im Profil der mäßig entwickelten Braunerde (mit 3 Abb.) . . . 111

Aus der kolloidchemischen und chemisch-technologischen Abteilung des Instituts für allgemeine Chemie der königl. ung. Pázmány Péter Universität Budapest.

von Buzágh, A. (Budapest, Ungarn), Zur Frage der Viskosität von Suspensionen. Der Einfluß der starken Elektrolyte auf die Viskosität der Stärke und Bentonitsuspensionen (mit 10 Abb.) 119

Aus dem Institut für Kunstfaserforschung an der Techn. Hochschule München und aus der Keramischen Versuchsanstalt des Villeroy-Boch-Konzerns, Dresden.

Erbring, H. (München) und **H. Lehmann** (Dresden), in Gemeinschaft mit **M. Steinmeyer** (München), Versuch zur Kennzeichnung verschiedenartiger Bentonite (mit 5 Abb.) 126

Aus dem chemischen Laboratorium der Fa. Dr. Madaus & Co., Radebeul/Dresden.

Kuhn, A., und **H. Gerhard** (Radebeul/Dresden), Über die Adsorption des Vitamins C (mit 1 Abb.) 130

Aus dem Forschungslaboratorium der AEG.-Elektrochemie G. m. b. H. Berlin.

Auerbach, R. (Berlin), Kapillaraktivität und kolloide Gase (mit 4 Abb.) 136

Aus den Laboratorien der Henkel & Cie. GmbH., Düsseldorf.

Köhler, R. (Düsseldorf). Über einige Versuche zur Härtung von Melaminformaldehyd-Kondensationsprodukten (mit 3 Abb.) . . 138

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Leipzig.

Müller, F. Horst (Leipzig), Bewegungserscheinungen beim Ausfällen von gelösten hochmolekularen Substanzen (mit 1 Abb.) 144

Aus der Biologischen Reichsanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Berlin-Dahlem, Dienststelle für Landwirtschaftliche Chemie und Bodenkunde.

Piekenbrock, F. (Berlin-Dahlem), Lichtabsorption und Teilchengröße in Humuskolloiden (mit 3 Abb.) 146

Umstätter, H. (Ploesti, Rumänien), Strukturmechanik zähelastischer Kontinua, VIII. Zur Aggregationskinetik molardisperser Systeme (mit 11 Abb.) 150

Aus dem Hygiene-Institut der Universität Leipzig (Direktor: Prof. Dr. med. et phil. E. G. Dresel).

Weineck, Erwin (Leipzig), Über Desaggregationen des Hühnerpestvirus 159

Aus der Kolloidabteilung des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Leipzig.

Hoffmann, K. (Leipzig), Über die Entstehung kettenförmiger Aggregate bei der Koagulation (mit 2 Abb.) 161

Rudolph, H. (Frankfurt a. M.), Lösungsmittelbeständige Filterfritten aus Kunststoffen. I. Allgemeiner Teil (mit 22 Abb. auf 2 Taf.) 164

Aus dem Institut für Druck- und Reproduktionstechnik der Technischen Hochschule Berlin.

Albrecht, J. (Berlin), Über die Sensibilisierung von Polyvinylalkohol als Beschichtungsstoff für die Herstellung von Druckplatten (mit 6 Abb.) 166

Aus dem Chemischen Institut der Staatlichen Hochschule Köthen.

Lorenz, Rudolf (Köthen), Zur Kolloidchemie der Bodentypen Kleinasiens (mit 3 Abb.) 171

Popp, Katharina (Dresden), Sprachliche Gestaltung im Gebiet der Kolloidwissenschaft 180

Patent-Teil

Reitstötter, J. (Berlin), Die technischen Verfahren zur Herstellung von Metallpulvern 182

Die nächsten Hefte der „Kolloid-Zeitschrift" werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Kainer, Franz, Herstellung und Anwendung technischer Adsorptionsstoffe.
Berger, A., Über kolloides Nickelhydroxyd.
Walther, H., Mineralpulver-Suspensionen in Bitumen und verwandten Stoffen, II., III. und IV.
Hermans, J. J., Über die Beziehungen zwischen Zugspannung, Dehnungsdoppelbrechung und Deformationsmechanismus kautschukähnlicher Substanzen.
Riedel, G., Ein elektrischer Kernfäller zur Gewinnung übermikroskopischer Präparate.
Harms, H., Ein Verfahren zur Bestimmung von absoluten „Besetzungszahlen" adsorbierter Moleküle aus Flüssigkeitsgemischen an definierten Metalloberflächen.
Hofmann, U., Über die Formel der Graphitsäure.
Balarew, D., Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung, XIII.
Pyl, G., und K. O. Hobohm, Die Wirkungsweise von Virus-Adsorbatimpfstoffen.
Balarew, D., und M. Nikolow, Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung, XIV. Die Frage über die Reaktionen im festen Zustande.
Brenschede, W. Zur Deformationsmechanik kautschukartiger Körper. Erweiterte Vorstellungen über die Kinetik der Kautschukelastizität.
Hedvall, J. A., und A. Lundberg, Über den Einfluß der Gasatmosphäre bei der Herstellung pulverförmiger Präparate auf die chemische Aktivität und Oberflächenausbildung derselben.
Wöhlisch, E., H. Weitnauer, W. Grüning und Rosemarie Rohrbach, Thermodynamische Analyse der Dehnung des elastischen Gewebes vom Standpunkt der statistisch-kinetischen Theorie der Kautschukelastizität.
Dědek, J., Zur Elektrochemie der Stärkekörner.
Hüttig, G. F., Zur Systematik der Aggregatzustände.
Hüttig, G. F., Die Reaktionsarten von dem Typus A starr + B starr → A B starr, IV.

Wo. Ostwald.

This material is restricted in use and cannot be quoted by title or abstract for propaganda purposes or in the popular press. Quotation of titles and abstracts in publications of purely technical or scientific nature is not prohibited.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften

103. Band | Mai 1943 | Heft 2

Wolfgang Ostwald 60 Jahre alt.

Am 27. Mai 1943 begeht Wolfgang Ostwald seinen 60. Geburtstag. Um diesen Tag würdig zu feiern, haben sich Vorstand und Vorstandsrat der Kolloid-Gesellschaft mit einer Reihe von Schülern (unter Führung von H. Erbring) des Jubilars zusammengefunden. Sie bringen ihm das Mai-Heft der Kolloid-Zeitschrift, für das sich der Unterzeichnete die Schriftleitung von dem Jubilar übertragen ließ, in bescheidener äußerer Form (wie das der Krieg bedingt) als wissenschaftliches Angebinde dar; sie verknüpfen mit dieser Gabe die herzlichen Wünsche, daß es ihm noch lange Jahre vergönnt sein möchte, die Zügel der geistigen Führung der kolloidchemischen Forschung nicht nur in Deutschland, sondern, man kann wohl ohne Übertreibung sagen, in Europa in seinen oft bewährten Händen zu halten.

Es ist eigentlich kaum nötig, einem Kolloidchemiker etwas zu sagen über die vielen Verdienste, die sich Ostwald im Laufe seiner wissenschaftlichen Tätigkeit um die Kolloidwissenschaft erworben hat, weil diese jeder Eingeweihte genau kennt; jedoch ist der 60. Geburtstag so recht der geeignete Zeitpunkt, einmal öffentlich auf diese Verdienste hinzuweisen. Zu dem Zwecke sollen die wichtigsten Ereignisse in Ostwalds Werdegang und sein Wirken für die Kolloidwissenschaft am geistigen Auge vorübergeführt werden.

Nach seiner Promotion im Jahre 1904 an der Universität Leipzig zum Dr. phil. ging Ostwald zunächst nach den Vereinigten Staaten von Nordamerika und arbeitete als research assistent an der University of California, Berkeley. Dort knüpfte er wertvolle Beziehungen an, erwarb unter anderen Martin H. Fischer, den Mediziner, als dauernden Freund und veröffentlichte auch mit ihm eine seiner ersten Arbeiten über eine physikalisch-chemische Theorie der Befruchtung, also über ein physiologisches Thema. Zugleich schuf er mit diesem ersten Aufenthalt in Nordamerika die Grundlage, auf der er bei seinen späteren, so erfolgreichen Vortragsreisen in diesem Lande und in Kanada weiterbauen konnte. Der physiologischen Chemie blieb er auch nach seiner Rückkehr nach Leipzig im Jahre 1906 als Volontärassistent am Zoologischen Institut der Universität treu, widmete sich aber auch bereits in dieser Zeit rein kolloidchemischen Fragen, besonders nachdem er im Jahre 1907 die Herausgabe der Kolloid-Zeitschrift übernommen hatte, der er schon im Jahre 1909 die Kolloidchemischen Beihefte anschloß, um so auch größere Forschungsarbeiten, die in der Zeitschrift in mehrere Teile hätten zerlegt werden müssen, in einem Zuge erscheinen lassen zu können.

Im Jahre 1906 verheiratete sich Ostwald mit Pia, geb. Müller, die ihm bei seinen umfangreichen Arbeiten bald eine verständnisvolle Helferin wurde und bis heute geblieben ist.

Im Jahre 1907 erfolgte auch Ostwalds Habilitation an der Universität Leipzig und bald seine Übersiedlung an das Institut für physikalische Chemie der Universität, wo ihm später eine besondere Kolloid-Abteilung eingeräumt wurde, der er noch heute vorsteht.

Anfang 1916 wurde Ostwald a. o. Professor, und 1935 wurde er zum persönlichen Ordinarius für Kolloidchemie ernannt. Was Ostwald in den 36 Jahren seiner Lehrtätigkeit als Kolloidforscher und als Herausgeber der Kolloid-Zeitschrift geleistet hat, dem ist anläßlich des Erscheinens des 100. Bandes der Kolloid-Zeitschrift im vorigen Jahre in vielen spontanen Äußerungen von Lesern und Mitarbeitern Ausdruck gegeben worden.

Ununterbrochen wirkt und kämpft Ostwald für die Anerkennung der Kolloidwissenschaft in Deutschland, namentlich im Hinblick darauf, daß das uns jetzt feindliche Ausland, und zwar nicht nur Amerika und England, sondern sogar die Sowjetunion in Würdigung der wachsenden Bedeutung der Kolloidchemie längst großzügig eingerichtete Forschungsinstitute für Kolloidchemie an Universitäten und Industriekonzernen besitzt. Ostwald ist dazu auch wie kein anderer berufen, Vergleiche mit anderen Ländern anzustellen, hat er doch auf seinen zahlreichen Reisen nach den Vereinigten Staaten und England die bessere Versorgung der Kolloidwissenschaft aus eigener Anschauung kennengelernt, ja hat er selbst durch seine Vorträge dazu beigetragen, das Ausland über die Bedeutung der Kolloidchemie zu belehren. Dazu kommt die Verbreitung, die sowohl sein „Grundriß der Kolloidchemie" und vor allem seine „Welt der vernachlässigten Dimensionen", die als eine Frucht seiner zweiten Reise nach

Reproduced and Distributed in the Public Interest by THE ALIEN PROPERTY CUSTODIAN

Nordamerika mit ihren ausgedehnten Vorträgen zu bezeichnen ist, durch ihre Übertragung ins Englische gefunden hat. Auch die dritte Reise nach den Vereinigten Staaten und die häufige Teilnahme an den Diskussionsveranstaltungen der Faraday Society haben bedeutende wissenschaftliche Erfolge gezeitigt, die deutsche Kolloidwissenschaft in den genannten Ländern zu Ehren gebracht und entschieden eine freundschaftliche Annäherung zwischen den Wissenschaftlern derselben angebahnt, die allerdings durch den jetzigen Krieg wieder unterbrochen worden ist. Dagegen sind die Reisen Ostwalds nach Spanien, Italien, Frankreich, Schweiz, Holland und namentlich nach den Balkanländern von nachhaltigem Erfolg begleitet gewesen. Daß alle diese wissenschaftlichen Reisen auch für Ostwald nicht ohne Ehrungen (Ehrenmitgliedschaften wissenschaftlicher Gesellschaften, Ehrendoktorat und andere hohe Auszeichnungen) geblieben sind, mag nur nebenbei erwähnt werden. Jedenfalls ist auch für Ostwald der wissenschaftliche und nicht zuletzt auch der kultur-politische Erfolg immer das allein Ausschlaggebende gewesen.

In engstem Zusammenhange mit den ernsten Mahnungen um die Schaffung von Forschungsinstituten steht seine Forderung auf die Errichtung neuer Lehrstühle für Kolloidchemie an Hochschulen und Universitäten, die naturgemäß auch den Anreiz für junge Chemiker gäbe, sich der Kolloidchemie zu widmen, und so gleichzeitig den für den Ausbau des Fortschrittes so notwendigen akademischen Nachwuchs sicherte.

So betätigt sich Ostwald dauernd als getreuer Eckart der Wissenschaft im allgemeinen und der Kolloidwissenschaft im besonderen.

Den größten Nutzen hat aber Ostwald der Kolloidchemie durch die Anregung zur Gründung der Kolloid-Gesellschaft im Jahre 1922 geleistet, die zu ihren Tagungen Kolloidchemiker und Interessenten aus anderen Wissenschaftszweigen und aus aller Herren Ländern in großer Zahl zur Entgegennahme von Vorträgen und zu wissenschaftlicher Aussprache vereinigt. Er versteht es wie kein zweiter, diese Tagungen zu organisieren, auf ein bestimmtes Thema vorzubereiten und zu leiten, und ist stets so recht der Mittelpunkt, um den sich alles kristallisiert. Es ist deshalb auch kein Wunder, daß er von Anfang an bis heute in der Gesellschaft den Vorsitz geführt hat und er stets von den Mitgliedern gebeten worden ist, den Vorsitz weiter zu behalten, obgleich er selbst ihn schon mehrere Male hat abgeben wollen.

Auch unter seinen wissenschaftlichen Arbeiten in der Kolloid-Zeitschrift findet man solche organisatorischen Inhalts wie die Aufstellung eines Systems der Kolloide, die Behandlung der Frage: „Kristalloid, kolloid oder kristalloidisch, kolloidisch?“, „Über Polydispersität und Polymolekularität“, „Über Stereometrie und Systematik difformer Systeme“ und „Über die andere geschichtliche Wurzel der Kolloidwissenschaft“.

Von den ungemein zahlreichen, teils von ihm allein oder mit seinen Schülern ausgeführten und aus seinem Institut hervorgegangenen Experimentalarbeiten seien als die prinzipiell wichtigsten die vielen Arbeiten über Viskosität kolloider Lösungen, insonderheit über Strukturviskosität und Strukturturbulenz, über die Bodenkörperregel, die Entdeckung der Beziehung der Elektrolyt-Koagulation schwach solvatisierter Sole und der Elektrolytadsorption zu den Aktivitätskoeffizienten der einwirkenden Elektrolyte, über die Burtonsche Regel, über Schaum und Zerschäumung genannt. Alle diese Untersuchungen haben auch zur mathematisch-theoretischen Behandlung der betreffenden Fragen geführt.

Aber auch technische Probleme wurden von Ostwald behandelt. Es sei hingewiesen auf die Arbeiten über Kautschuk und dessen Vulkanisation und Quellung, über Torf und Humussäure, über Gelatine und Stärke, über Harze und Harzleimung des Papieres, über Ton und Kaolin, über Schmieröle, über die Genese von Fasern usw.

So sehen wir unseren Jubilar auf allen möglichen Gebieten der reinen und angewandten Kolloidchemie rastlos tätig. Stolz kann Ostwald heute an seinem 60. Geburtstag auf seine für die Kolloidwissenschaft geleistete Arbeit zurückblicken. Er ist nicht nur immer und unentwegt nun schon über ein Menschenalter als Organisator und Kämpfer für die Kolloidwissenschaft mit Liebe und Begeisterung eingetreten, sondern er hat auch als Katalysator für kolloidchemische Denkungsweise, namentlich auf vielen Grenzgebieten, gewirkt, wo bisher ein Verständnis für solche Betrachtungsweise nicht vorhanden war. Möge ihm noch lange Kraft und Gesundheit zu weiterem erfolgreichen Schaffen beschieden sein!

A. Lottermoser.

Veröffentlichungen von Wo. Ostwald.

Wo. Ostwald und Martin H. Fischer, Physikalisch-chemische Theorie der Befruchtung. J. Amer. med. Ass. **46**, 423. Auszug aus Pflügers Arch. **106**, 229 (1905).

— Feinere Quellungserscheinungen von Gelatine in Salzlösungen. Pflügers Arch. **111**, 558 (1906).

— Systematik der Kolloide. Kolloid-Z. **1**, 291, 331 (1906/07); **2**, 64 (1907).

— Einfluß von Elektrolyten auf die Temperaturkoagulation von Eiweißlösungen. Kolloid-Z. **2**, 108, 138 (1907).

— Kristalloid, kolloid oder kristalloidisch, kolloidisch? Kolloid-Z. **2**, 155 (1907).

— Natur der Bindung der Gase im Blut und in seinen Bestandteilen. Kolloid-Z. **2**, 264, 294 (1907).

— Beziehung zwischen Adsorption und Giftigkeit. Pflügers Arch. **120**, 19 (1907).

— nach Goppelsröder: Zeitgesetz des kapillaren Aufstiegs von Flüssigkeiten und dessen Beziehung zur chemischen Konstitution der letzteren. Kolloid-Z. **2**, Suppl. 2, XX (1908).

— System der Kolloide. Kolloid-Z. **3**, 28 (1908).

— Zusatz zur Mitteilung Bruni: Über die Natur der kolloiden Lösungen (Berichtigung). Kolloid-Z. **5**, 261 (1909).

— Kolloidchemie des Kautschuks, I. Theorie der Vulkanisation. Kolloid-Z. **6**, 136 (1910).

— und P. P. v. Weimarn, Kolloides Eis. Kolloid-Z. **6**, 181 (1910).

— Kolloidchemie des Kautschuks, II. Kolloid-Z. **7**, 45 (1910).

— Über Elektrolytadsorptionen in Solen. J. M. van Bemmelen-Gedenkboek **1910**, 267.

— und A. Dernoscheck, Über die Beziehung zwischen Adsorption und Giftigkeit. Kolloid-Z. **6**, 297 (1910).

— Über Farbe und Dispersitätsgrad kolloider Lösungen. Kolloid-Beih. **2**, 409 (1911).

— Zur neueren Entwicklung der Lehre von der physiologischen Wirkung der Salze. Z. Balneologie **4**, 313 (1911).

— Natur der Solvate und Beziehungen zwischen Adsorption und Dissoziation. Kolloid-Z. **9**, 189 (1911).

— Kolloidchemie der Indikatoren. Kolloid-Z. **10**, 97, 132 (1912).

— Zur Frage der kolloidchemischen Analyse des Spezifizitätsproblems. Biochem. Z. **47**, 421 (1912).

— Theorie der Vulkanisation. Kolloid-Z. **11**, 34 (1912).

— Emulsoider Zustand nebst Bemerkungen zur allgemeinen Systematik der Kolloidzustände. Kolloid-Z. **11**, 230 (1912).

— Bemerkungen zu einer Abhandlung von F. Bottazzi: Über eine genauere Definition der kolloiden Systeme und über die Systematik der Kolloide im allgemeinen. Kolloid-Beih. **3**, 185 (1912).

— Theoretische Möglichkeit einer Chromoultramikroskopie. Kolloid-Z. **11**, 290 (1912).

— Die neuere Entwickelung der Kolloidchemie. (Vortrag, gehalten auf der 81. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte zu Münster 1912.) Kolloid-Beih. **4**, 1 (1912).

— Bedeutung der Viskosität für das Studium des kolloiden Zustandes. Kolloid-Z. **12**, 213 (1913).

— Theorie der Trübung höchstdisperser Systeme. Kolloid-Z. **13**, 121 (1913).

— Entmischung kolloider Lösungen. Kolloid-Z. **13**, 170 (1913).

— Zur Kinetik der Multirotation in Gelatinesolen. Kolloid-Z. **17**, 113 (1915).

Wo. Ostwald, Kolloidchemie und Metallurgie. Kolloid-Z. **19**, 46 (1916).

— Die Bedeutung der Elektrolyte für Quellungsprozesse. Biochem. Z. **77**, 329 (1916).

— Einfache Ultrafilter. Kolloid-Z. **22**, 72, 143 (1918).

— Theorie der Osmose und Ultrafiltration kolloider Lösungen. Kolloid-Z. **23**, 68 (1918).

— und K. Mündler, Osmose und Ultrafiltration disperser Systeme. Kolloid-Z. **24**, 7 (1919).

— Kolloidchemische Studien am Kongorubin. Ein Beitrag zur Theorie der Indikatoren sowie zur Theorie der Farbänderungen organischer Stoffe. Kolloid-Beih. **10**, 179 (1919).

— Berichtigung zu vorstehender Arbeit. Kolloid-Beih. **11**, 74 (1919).

— Kolloidchemie der Indikatoren. Kolloidchemische Untersuchungen am Kongorubin. Kolloid-Z. **24**, 67 (1919).

— Kolloidchemie und Lebensmittelchemie. Chemiker-Ztg. **1919**, Nr. 143, 829; Nr. 146, 849.

— Kolloidchemie des Brotes. Kolloid-Z. **25**, 26 (1919).

— und H. Lüers, Kolloidchemie des Brotes. Zur Viskosimetrie der Mehle. Kolloid-Z. **25**, 82, 116 (1919).

— Physikalisch-chemische Bemerkungen zu Neubergs Gärungstheorie. Biochem. Z. **100**, 279 (1919).

— Rolle der Wertigkeit bei der Elektrolytkoagulation besonders der Suspensoide. Kolloid-Z. **26**, 28, 69 (1920).

— Über die Elektrolytflockung des Kongorubins. Kolloid-Beih. **12**, 92 (1920).

— und H. Lüers, Kolloidchemie des Brotes. Kolloide Quellung des Weizenklebers. Kolloid-Z. **27**, 34 (1920).

— und P. Wolski, Dispersoid- und Kolloidchemie des Gipses. Kolloid-Z. **27**, 78 (1920).

— Zur physikalisch-chemischen Betrachtung der Gärungsvorgänge. Biochem. Z. **105**, 305 (1920).

— und P. Wolski, Dispersoidanalyse nicht wässeriger Systeme. Kolloid-Z. **28**, 228 (1921).

— Kautschukquellung in verschiedenen Flüssigkeiten. Kolloid-Z. **29**, 100 (1921).

— und A. Kuhn, Saurer Geschmack. Kolloid-Z. **29**, 266 (1921).

— Dispersoidchemie des Torfes. Natur der Wasserbindung im Torfe. Kolloid-Z. **29**, 316 (1921).

— und F. V. v. Hahn, Kinetischer Flockungsmesser. Kolloid-Z. **30**, 62 (1922).

— und P. Wolski, Dispersoidchemie des Torfes. Änderungen des Torfes beim Preßdämpfen (ten Bosch-Verf.). Kolloid-Z. **30**, 119, 187 (1922).

— und A. Kuhn, Rolle der Säuren bei der peptischen Verdauung. Kolloid-Z. **30**, 234 (1922).

— Elektroadsorption als rein chemische Erscheinung. Kolloid-Z. **30**, 254 (1922).

— und R. de Izaguirre, Allgemeine Theorie der Adsorption von Lösungen. Kolloid-Z. **30**, 279 (1922).

— und A. Wolf, Dispersoidchemie des Torfes. Torfentwässerung unter 100° C. Kolloid-Z. **31**, 197 (1922); **32**, 137 (1923); **43**, 336 (1927).

— Kolloide und Ionen. Kolloid-Z. **32**, 1 (1923). Zusammenfassender Vortrag.

— und R. Lorenz, Kolloidstudie über die Harzleimung des Papiers, I. Kolloidchemie der Leimmilch. Kolloid-Z. **32**, 119 (1923).

— — Kolloidstudie über die Harzleimung des Papiers, II. Kolloidchemie des Leimungsvorganges. Kolloid-Z. **32**, 195 (1923).

Wo. Ostwald, Dispersitätsvariable und -invariable Eigenschaften. Kolloid-Z. **33**, 300 (1923)
— Theorie der Kohlensäure-Assimilation. Kolloid-Z. **33**, 356 (1923).
— und F. Piekenbrock, Beiträge zur kolloidchemischen Kennzeichnung technischer Tone und Kaoline. Kolloid-Beih. **19**, 138 (1924).
— Quantitative Filtrationsanalyse als dispersanalytische Methode. Kolloid-Z. **36**, 46 (1925).
— A. Kuhn und E. Böhme, Die Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration für die Quellung der Gelatine. Kolloid-Beih. **20**, 112 (1925).
— Geschwindigkeitsfunktion der Viskosität disperser Systeme. Kolloid-Z. **36**, 99, 157, 248 (1925).
— und W. Rath, Oberflächenspannung von Tonschlickern. Kolloid-Z. **36**, 243 (1925).
— und A. Steiner, Beiträge zur Kolloidchemie von Humussäure und Torf. Kolloid-Beih. **21**, 97 (1925).
— und H. Schulze, Eine S-förmige Adsorptionskurve und ihre Berechnung. Kolloid-Z. **36**, 289 (1925).
— und A. Steiner, Schaumfähigkeit und Oberflächenspannung, insbesondere von Humussolen. Kolloid-Z. **36**, 342 (1925).
— Theorie der Liesegangschen Ringe. Kolloid-Z. **36**, Erg.-Bd., 380 (1925).
— und R. Auerbach, Viskosität kolloider Lösungen im Struktur-, Laminar- und Turbulenzgebiet. Kolloid-Z. **38**, 261 (1926).
— — Polychromie des Schwefels. Kolloid-Z. **38**, 336 (1926).
— und M. Mertens, Über kolloidchemische Eigenschaften komplexer Quecksilberderivate der Sulfosalizylsäure. Kolloid-Beih. **23**, 242 (1926).
— Theorie des Röntgeneffektes gespannter Gele, insbesondere des Kautschuks. Kolloid-Z. **40**, 58 (1926).
— Theorie der Liesegang-Ringe. Kolloid-Z. **40**, 144 (1926).
— Säureflockung von schwach solvatisierten Solen. Kolloid-Z. **40**, 201 (1926).
— und R. Auerbach, Meßmethodik der Viskosimetrie bei variabler Fließgeschwindigkeit und ein neues Viskosimeter. Kolloid-Z. **41**, 56 (1927).
— Mechanische und elektrische Koagulation. Kolloid-Z. **41**, 71 (1927).
— und R. Auerbach, Viskosimetrische Untersuchungen an Baumwollgelb. Kolloid-Z. **41**, 112 (1927).
— Kolloide und molekulardisperse Löslichkeit und eine Peptisationsregel. Kolloid-Z. **41**, 163 (1927).
— und R. Köhler, Flüssig-flüssige Entmischung von Gelatine durch Sulfosalizylsäure und Beziehungen dieses Systems zur Phasenregel. Kolloid-Z. **43**, 131 (1927).
— und R. Köhler, Einfluß von Neutralsalzen auf die Entmischung von Gelatine durch Sulfosalizylsäure. Kolloid-Z. **43**, 151 (1927).
— und J. Feldmann, Sole mit Strukturviskosität, I. Viskosimetrie der Ammoniumoleatsole. Kolloid-Z. **43**, 155 (1927).
— — Sole mit Strukturviskosität, II. Strukturturbulenz bei Baumwollgelb und Quecksilber-Sulfosalizylsäuresolen. Kolloid-Z. **43**, 181 (1927).
— Theorie der Viskosimetrie kolloider Systeme. Kolloid-Z. **43**, 190 (1927).
— Erklärung einiger Viskositätsanomalien von Solen im Couette-Apparat. Kolloid-Z. **43**, 210 (1927).
— und W. Rödiger, Dissolution und Peptisation von Humussäure durch Natronlauge. Kolloid-Z. **43**, 225 (1927).
— und R. Köhler, Bodenkörperregel bei der Entstehung grobdisperser Systeme. Kolloid-Z. **43**, 227 (1927).
Wo. Ostwald und R. Köhler, Bodenkörperregel bei der Quellung und Lösung von Gelatine. Kolloid-Z. **43**, 233 (1927).
— Theorie der Bodenkörperregel. Kolloid-Z. **43**, 240 (1927).
— und H. Schmidt, Kinetische Untersuchungen über die Peptisation von Aluminiumhydroxyd. Kolloid-Z. **43**, 276 (1927).
— und G. Frenkel, Kinetische Studien über Stärkeverkleisterung. Kaltverkleisterung von Stärken. Kolloid-Z. **43**, 296 (1927).
— und R. Köhler, Einfluß des Abbaugrades der Gelatine auf ihre Entmischung durch Sulfosalizylsäure und Methode zur technischen Gelatineprüfung. Kolloid-Z. **43**, 345 (1927).
— und W. Steinbach, Mahlvorgänge. Kolloid-Z. **43**, 355 (1927).
— und I. Egger, Eine einfache Herstellungsmethode von kolloidem Schwefel mittels Hydrazin. Kolloid-Z. **43**, 363 (1927).
— Zur Kenntnis der Rolle von Dielektrizitätskonstante, Polarisation und Dipolmoment in kolloiden Systemen, besonders in nichtwässerigen Dispersoiden, I. Kolloid-Z. **45**, 56 (1928).
— Zur Kenntnis der Rolle von Dielektrizitätskonstante, Polarisation und Dipolmoment in kolloiden Systemen, II. Über die Stabilitätsverhältnisse schwach solvatisierter reiner Organosole. Kolloid-Z. **45**, 114 (1928).
— und A. Föhre, Beiträge zur Viskosimetrie der Schmieröle, I. Kolloid-Z. **45**, 166 (1928).
— — Beiträge zur Viskosimetrie der Schmieröle, II. Kolloid-Z. **45**, 266 (1928).
— Zur Kenntnis der Rolle von Dielektrizitätskonstante, Polarisation und Dipolmoment in kolloiden Systemen, III. Das Verhalten elektrolythaltiger Organosole. Kolloid-Z. **45**, 331 (1928).
— Membranometrische Untersuchungen an kolloiden Lösungen. Kolloid-Beih. **26**, 1 (1928).
— V. Trakas und R. Köhler, Gültigkeit des Hagen-Poiseuilleschen Gesetzes für vegetabile Öle. Kolloid-Z. **46**, 136 (1928).
— Überblick über das Gebiet der Gallerten und Gele. Kolloid-Z. **46**, 248 (1928).
— und P. P. Kestenbaum, Über Bodenkörperbeziehungen bei der Quellung. Kolloid-Beih. **29**, 1 (1929).
— Rechnerische Darstellung des Strukturgebietes der Viskosität. Kolloid-Z. **47**, 176 (1929).
— R. H. Hertel, Kolloidchemische Reaktionen zwischen Solen von Eiweißkörpern und polymeren Kohlehydraten. Kolloid-Z. **47**, 258, 357 (1929).
— und A. von Buzágh, Chemische Zusammensetzung und Dispersitätsgrad bei kristallinen Teilchen. Kolloid-Z. **47**, 314 (1929).
— und Walter Haller, Über Lyosorption. Kolloid-Beih. **29**, 354 (1929).
— und A. Quast, Über die Änderungen physikalisch-chemischer Eigenschaften im Übergangsgebiet zwischen kolloiden und molekulardispersen Systemen. Kolloid-Z. **48**, 83 und 156 (1929).
— Allgemeine Solvatationsgleichung kolloider Systeme. Kolloid-Z. **49**, 60 (1929).
— Bodenkörperregel bei der Entstehung von Proteinsolen, sowie molekularchemische und kolloidchemische Betrachtung von Proteinproblemen. Kolloid-Z. **49**, 188 (1929).
— und W. Rödiger, Studien zur Bodenkörperregel, I. Kolloid-Z. **49**, 314 (1929).
— — Studien zur Bodenkörperregel, II. Dissolution und Peptisation von Oxyden und Hydroxyden. Kolloid-Z. **49**, 412 (1929).

Wo. Ostwald und W. Rödiger, Über einen Bodenkörpereffekt bei der Hämolyse. Kolloid-Z. **50**, 65 (1930).
— und A. Quast, Über die Änderungen physikalisch-chemischer Eigenschaften im Übergangsgebiet zwischen kolloiden und molekulardispersen Systemen. Kolloid-Z. **51**, 273 (1930).
— — Über die Änderungen physikalisch-chemischer Eigenschaften im Übergangsgebiet zwischen kolloiden und molekulardispersen Systemen. Kolloid-Z. **51**, 361 (1930).
— und H. Rudolph, Zur Kenntnis kolloidchemischer Farbänderungen bei organischen Farbstoffen. Kolloid-Beih. **30**, 416 (1930).
— und H. Erbring, Über die flüssig-flüssige Entmischung der Natronseifen höherer Fettsäuren mit Natriumsulfat und die Beziehungen dieser Systeme zur Phasenregel. Kolloid-Beih. **31**, 291 (1930).
— Kolloidwissenschaft, Elektrotechnik und heterogene Katalyse. Kolloid-Beih. **32**, 1 (1930).
— Über Systeme mit besonders kleiner Austrittsarbeit für Elektronen. Kolloid-Z. **51**, 376 (1930).
— A. Lottermoser zum 60. Geburtstage. Kolloid-Z. **52**, 129 (1930).
— Über difforme Systeme, I. Stereometrie und Systematik difformer Systeme. Kolloid-Z. **55**, 257 (1931).
— und H. Erbring, Gleichrichterwirkung und heterogene Katalyse an Kupfer-Kupferoxydulsystemen. Kolloid-Z. **57**, 7 (1931).
— Die Arbeiten von Agnes Pockels über Grenzschichten und Filme. Kolloid-Z. **58**, 1 (1932).
— Zur Theorie der Flotation. Kolloid-Z. **58**, 179 (1932).
— und H. Ortloff, Über Bodenkörperbeziehungen bei der Auflösung von Azetylzellulose. Kolloid-Z. **58**, 215 (1932).
— — Kinetische Untersuchungen über die Auflösung von Azetylzellulose. Kolloid-Z. **58**, 295 (1932).
— — Zur Kenntnis der Rolle von Dielektrizitätskonstante, Polarisation und Dipolmoment in kolloiden Systemen, IX. Über Quellung und Löslichkeit von Azetylzellulose und ihre Beziehungen zu dielektrischen Größen. Kolloid-Z. **59**, 25 (1932).
— und R. Riedel, Das Dipolmoment des Kautschuks Kolloid-Z. **59**, 150 (1932).
— Weitere Untersuchungen über Strukturviskosität, I. Die Konzentrationsfunktion der Strukturviskosität von Gelatinesolen. Kolloid-Z. **60**, 159 (1932).
— Zur Theorie der Flotation, II. Kolloid-Z. **60**, 324 (1932).
— Filme, Fäden und die Kolloidwissenschaft. Kolloid-Z. **61**, 136 (1932).
— Über Phasengrenzflächen, Phasengrenzlinien und Phasengrenzpunkte, Z. physik. Chem. Abt. A. **158**, 91 (1932).
— und W. Gamm, Über die Auflösung von Harzen in Alkali, I. Auflösung von amerikanischem Kolophonium und Abietinsäure in Natronlauge. Kolloid-Z. **62**, 180 (1933).
— — Über die Auflösung von Harzen in Alkali, III. Auflösung von Kopalen, Bernstein und anderen Harzen in Natronlauge. Kolloid-Z. **62**, 324 (1933).
— Über Osmose und Solvatation disperser Systeme. Z. physik. Chem. Abt. A. **159**, 375 (1932).
— und H. Malss, Über Viskositätsanomalien sich entmischender Systeme, I. Über Strukturviskosität kritischer Flüssigkeitsgemische. Kolloid-Z. **63**, 61 (1933).
Wo. Ostwald und W. Gamm, Über die Auflösung von Harzen in Alkali, IV. Auflösung von Kunstharzen, Schellack und Palmitinsäure in Natronlauge. Kolloid-Z. **63**, 93 (1933).
— und H. Malss, Über Viskositätsanomalien sich entmischender Systeme, II. Über die Strukturviskosität mesomorpher Schmelzen. Kolloid-Z. **63**, 192 (1933).
— Über die Viskositätsanomalien sich entmischender Systeme, III. Strukturviskosität und Fließelastizität von Schwefelschmelzen und einigen anderen dispersen Systemen. Kolloid-Z. **63**, 305 (1933).
— Zur Frage der Natur der kritischen Zustände beim Übergang flüssig-gasförmig. Kolloid-Z. **64**, 50 (1933).
— und H. Erbring, Über Strömungsdoppelbrechung kritischer Flüssigkeitsgemische. Kolloid-Z. **64**, 229 (1933).
— und J. F. Ehlers und H. Erbring, Untersuchungen zur Frage der Stabilität von Metall-Organosolen. Kolloid-Beih. **38**, 337 (1933).
— R. Auerbach, I. Feldmann, V. Trakas und und H. Malss, Weitere Untersuchungen über Strukturviskosität, II. Über Strukturviskosität und Fließelastizität bei Gummiarabikum-Solen. Kolloid-Z. **67**, 211 (1934).
— Über den Begriff der „Eukolloide". Kolloid-Z. **67**, 330 (1934).
— und V. Trakas, Weitere Untersuchungen über Strukturviskosität, III. Über Strukturviskosität bei reinen und salzhaltigen Farbstoffsolen. Kolloid-Z. **68**, 42 (1934).
— Zur Theorie der Flotation, III. Kolloid-Z. **68**, 103 (1934).
— O. und V. Trakas, Über anomale Turbulenz bei Solen. Kolloid-Z. **68**, 211 (1934).
— und R. Riedel, Beiträge zur Kolloidchemie der Metallseifen, I. Das Dispolmoment von Metallseifen. Kolloid-Z. **69**, 185 (1934).
— Röntgenoskopie und Elektronoskopie von dispersen Systemen, Fäden, Filmen und Grenzschichten. Kolloid-Z. **69**, 264 (1934).
— und R. Riedel, Beiträge zur Kolloidchemie der Metallseifen, II. Über Strukturviskosität von Metallseifen in benzolischer Lösung. Kolloid-Z. **70**, 67 (1935).
— — Einige dielektrische Messungen an Eukolloiden. Kolloid-Z. **70**, 75 (1935).
— Über Fällungskraft und dielektrische Polarisation von Alkoholen. Kolloid-Z. **70**, 96 (1935).
— Elektrolytkoagulation schwach solvatisierter Sole und Elektrolytaktivität. Kolloid-Z. **73**, 301 (1935).
— Metastrukturen der Materie. Kolloid-Beih. **42**, 109 (1935).
— P. P. v. Weimarn, 1879—1935. Kolloid-Z. **74**, 1 (1936).
— Elektrolytkoagulation schwach solvatisierter Sole und Elektrolytaktivität, II. Kolloid-Z. **75**, 39 (1936).
— Elektrolytkoagulation schwach solvatisierter Sole und Elektrolytaktivität, III. Die Flockung durch umladende Elektrolyte und der Aktivitäts-Koeffizienten-Satz. Kolloid-Z. **75**, 297 (1936).
— und A. Siehr, Über Zerschäumungsanalyse. Kolloid-Z. **76**, 54 (1936).
— und H. A. Wannow, Elektrolytkoagulation schwach solvatisierter Sole und Elektrolytaktivität, IV. Über As_2S_3-Sole in konzentrierten Säuren. Kolloid-Z. **76**, 159 (1936).
— und R. Walter, Über die molekulare und kolloide Löslichkeit von Farbsäuren und Farbsalzen, insbesondere des Benzopurpurins, I. Die Auflösung von Farbsäure in NaOH. Kolloid-Z. **76**, 291 (1936).

Wo. Ostwald, Georg Wiegner †. Kolloid-Z. **77**, 1 (1936).
— und R. Walter, Über die molekulare und kolloide Löslichkeit von Farbsäuren und Farbsalzen, insbesondere des Benzopurpurins, II. Die Auflösung von Farbsäure in NaOH + Neutralsalz und NaOH + Äthylalkohol. Kolloid-Z. **77**, 54 (1936).
— und H. Wienhaus, Zum 70. Geburtstag von Hans Wislicenus. Kolloid-Z. **78**, 256 (1937).
— und W. W. Stuart, Über mechanisch labile und stabile Strukturviskosität bei Gelatinesolen. Kolloid-Z. **78**, 324 (1937).
— und A. Siehr, Über Zerschäumungsanalyse, II. Kolloid-Z. **79**, 11 (1937).
— und W. W. Stuart, Über den Einfluß von Salzen auf die Viskosität von Gelatinelösungen und über die Rolle des Aktivitätskoeffizienten hierbei. Kolloid-Z. **79**, 49 (1937).
— H. Kokoros und K. Hoffmann, Elektrolytkoagulation schwach solvatisierter Sole und Elektrolytaktivität, V. Der Einfluß der Temperatur. Kolloid-Z. **79**, 287 (1937).
— und K. Hoffmann, Elektrolytkoagulation schwach solvatisierter Sole und Elektrolytaktivität, VIII. Der Ionenantagonismus bei der Flockung. Kolloid-Z. **80**, 186 (1937).
— Zur Theorie der Burtonschen Regel. Kolloid-Z. **80**, 304 (1937).
— Elektrolytkoagulation schwach solvatisierter Sole und Elektrolytaktivität, X. Der Einfluß von Nichtelektrolyten. Kolloid-Z. **81**, 48 (1937).
— Über die osmotische Methode zur Bestimmung von Teilchengewichten kolloider Lösungen (Bemerkungen zu einer Arbeit von A. Dobry, Über das Molekulargewicht und die Viskosität der Hochpolymeren). Kolloid-Z. **81**, 195 (1937).
— und H. Roederer, Beiträge zur Kolloidchemie der tetraalkylierten Ammoniumsalze. Kolloid-Z. **82**, 174 (1938).
— Über Polydispersität und Polymolekularität. Kolloid-Z. **82**, 226 (1938).
— und H. Erbring, Zur Dynamik gewisser Flüssigkeitsbewegungen in Kapillarsystemen (Lloyd-Effekt). Kolloid-Z. **83**, 13 (1938).
— Über die andere geschichtliche Wurzel der Kolloidwissenschaft. Kolloid-Z. **84**, 258 (1938).
— Elektrolytkoagulation schwach solvatisierter Sole und Elektrolytaktivität, XI. Der Einfluß der Ionenspreizung. Kolloid-Z. **85**, 34 (1938).
— Elektrolytadsorption und Aktivitätskoeffizient, I. Die Adsorption von Säuren an Kohle. Kolloid-Z. **87**, 128 (1939).
— Nachtrag zur Arbeit: Elektrolytkoagulation schwach solvatisierter Sole und Elektrolytaktivität. Kolloid-Z. **87**, 199 (1939).
— Elektrolytadsorption und Aktivitätskoeffizient, II. Über die Adsorption von Säuren durch Kohle aus Gemischen von Wasser und organischen Flüssigkeiten. Kolloid-Z. **87**, 284 (1939).
Wo. Ostwald, Neuere Ergebnisse und Anschauungen über die Elektrolytkoagulation hydrophober Sole. Kolloid-Z. **88**, 1 (1939).
— Elektrolytadsorption und Aktivitätskoeffizient, III. Die Adsorption von Neutralsalzen. Erste Mitteilung. Kolloid-Z. **88**, 144 (1939).
— S. P. L. Sørensen und die Kolloidchemie. Kolloid-Z. **88**, 340 (1939).
— Martin H. Fischer, zum 60. Geburtstag am 10. November 1939. Kolloid-Z. **89**, 2 (1939).
— Raphael Eduard Liesegang zum 70. Geburtstag 1. November 1939. Kolloid-Z. **89**, 105 (1939).
— und W. Mischke, Untersuchungen über Zerschäumung mit besonderer Rücksicht auf Fragen der angewandten Chemie, I. Kolloid-Z. **90**, 17 (1940).
— — Untersuchungen über Zerschäumung mit besonderer Rücksicht auf Fragen der angewandten Chemie, II. Kolloid-Z. **90**, 77 (1940).
— — Untersuchungen über Zerschäumung mit besonderer Rücksicht auf Fragen der angewandten Chemie, III. Kolloid-Z. **90**, 205 (1940).
— Weiteres über die A. K.-Theorie der Elektrolyt-Koagulation schwach solvatisierter Hydrosole. Kolloid-Z. **94**, 169 (1941).
— Dr. H. Lüppo-Cramer zum 70. Geburtstag. Kolloid-Z. **94**, 257 (1941).
— und Th. Steinkopff, Zum 100. Band der Kolloidzeitschrift. Kolloid-Z. **100**, 1 (1942).
— Physikalisch-chemische Metastasen. Kolloid-Z. **100**, 2 (1942).
— Zur Theorie der Genese von Fasern, I. Kolloid-Z. **102**, 35 (1943).
— Zur Theorie der Genese von Fasern, II. Über die Genese von Hohlfasern. Kolloid-Z. **102**, 181 (1943).

Außer diesen von Wolfgang Ostwald selbst verantwortlich gezeichneten Arbeiten sind noch viele Veröffentlichungen aus seinem Leipziger Institut hervorgegangen, die nur mit den Namen seiner Schüler überschrieben sind. Von den Verfassern nenne ich nur, ohne hier vollständig sein zu können, die Namen: R. Auerbach, A. v. Buzágh, H. Erbring, F. V. v. Hahn, R. de Izaguirre, R. Köhler, A. Kuhn, R. Lorenz, P. Wolski. Diese Arbeiten würden die Liste der Veröffentlichungen noch beträchtlich erweitern.

Von den zahlreichen Veröffentlichungen in Buchform seien besonders hervorgehoben „Grundriß der Kolloidchemie" in 1. Auflage erschienen 1909, in 2. Auflage, die vollständig umgearbeitet wurde, von der aber leider bis heute nur die erste Hälfte existiert, bereits 1911 herausgegeben, 7. Auflage 1922, „Die Welt der vernachlässigten Dimensionen", das Ergebnis seiner großen Vortragsreise durch die Vereinigten Staaten von Amerika, in 1. Auflage erschienen 1914 (lag im Jahre 1927 bereits in der 10. Auflage vor), „Das kolloidchemische Praktikum", 1930 bereits zum 7. Mal aufgelegt, als 1. Band des von ihm herausgegebenen „Handbuchs der Kolloidwissenschaft in Einzeldarstellungen", „Licht und Farbe in Kolloiden", erschienen 1924.

A. Lottermoser.

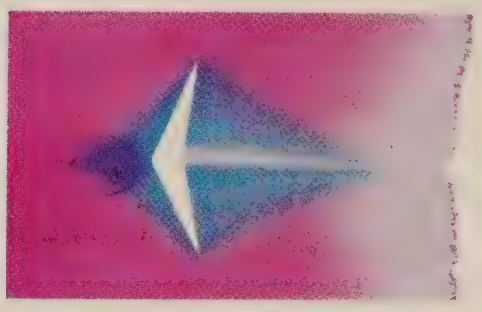


Abb. 1

Abb. 2

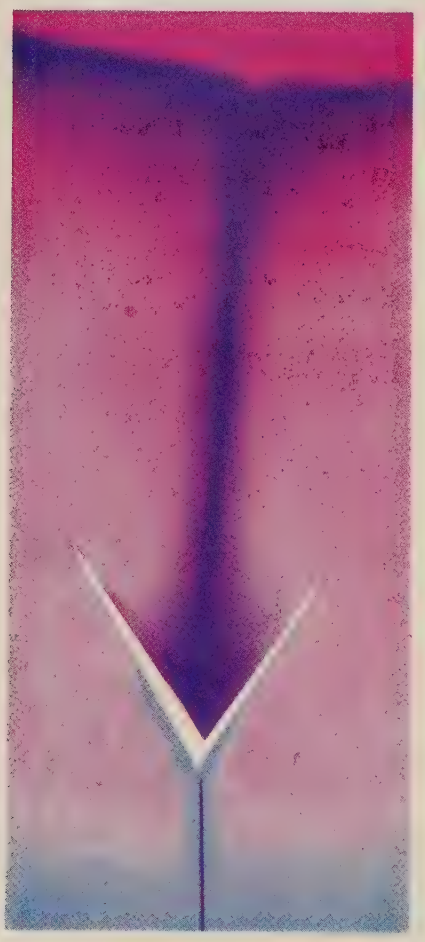


Abb. 3

Abb. 4

Abb. 5

Aus dem Institut für Kolloidforschung und Kaiser-Wilhelm-Institut für Biophysik, Frankfurt a. M.

Scheinoptik bei Kapillar-Erscheinungen.

Von Raphael Ed. Liesegang (Frankfurt a. M.).

(Eingegangen am 28. Februar 1943)

Die von Wo. Ostwald 1908[1]) in ihrem kapillaren Aufstieg in ungeleimtem Papier untersuchten organischen Flüssigkeiten ermöglichen auch einen erheblichen kapillaren Aufstieg von darin gelösten Farbstoffen in harzgeleimten Papieren, während wässerige Farbstofflösungen bei stärkerer Leimung versagen. Diese Überlagerung regte zu Versuchen an, aus der Höhe des Aufstiegs z. B. des Alkohols und der darin gelösten Farbstoffe Schlüsse auf die Leimungsart und Leimungsstärke verschiedener Papiere zu ziehen. Der Blick war demnach mehr auf das ansaugende Papier als auf die aufsteigenden Flüssigkeiten und die darin gelösten Farbstoffe gerichtet. Wie bei Ostwald wurden auch bei dieser, den Bedürfnissen der Papiertechnik angepaßten Untersuchungsart zunächst Zahlenangaben erstrebt. Aber davon soll hier nicht gesprochen werden, sondern von einigen Nebenbeobachtungen.

Die einem auf übereiltes Zahlensammeln weniger Eingestellten nicht gerade unliebsame Ablenkung vom eigentlichen Ziel trat besonders dann auf, als einige mit Weißpigment gestrichene Papiere benutzt wurden. Tauchte ihr unteres Ende in eine alkoholische Farbstoffmischung, so stiegen im Verlauf einiger Stunden Lösemittel und Farbstoffe im Papier selbst auf. Bei guter Leimung der Pigmentschicht konnte diese ungefärbt bleiben. Dann bestand die Möglichkeit, Schlüsse auf die Deckkraft der Pigmentschicht zu ziehen. Bei ungenügender Leimung drang aber der farbige Alkohol durch Poren in die Pigmentschicht ein. Das dadurch auf der Oberseite erhaltene Farbbild war aber meist so verwirrend (besonders da noch die rein optische Erscheinung des Deckungsvermögens hinzukam), daß erst Untersuchungen über die Ursachen der Farbstoffverteilung geboten schienen. Dazu wurde z. B. ein Tropfen einer Malachitgrün-Lösung auf der Pigmentschicht eintrocknen gelassen und dann der Papierstreifen mit dem einen Ende, wie bei der Kapillaranalyse der Farbstoffe nach Goppelsroeder, in reinen Alkohol oder eine alkoholische Lösung von Fuchsin-S gehängt. Es überraschte hierbei der geradlinige und sehr scharf begrenzte Aufstieg des Malachitgrüns, sobald sein kleiner Kreis vom Alkohol erreicht war.

Diese Geradlinigkeit ließ sich in viel größerem Ausmaß und rascher erreichen, wenn doch wieder ungeleimtes Papier benutzt wurde. Sie war selbst in den ungewöhnlich rauhen Zellstoffkartons (240 g je Quadratmeter), wie sie die Papierfabriken beziehen, kaum gestört. Noch besser war sie natürlich bei glattem Filtrierpapier.

Diese geringe Störung durch Unebenheiten veranlaßte, gröbere Hindernisse für diesen Schornsteineffekt anzubringen. Oberhalb eines eingetrockneten Tropfens Malachitgrün wurde ein Einschnitt in das Papier gemacht. Beim Einhängen in eine alkoholische Lösung von Fuchsin-S entstand Fig. 1 (alle in natürlicher Größe). Das Grün befand sich also „im Schatten" des Einschnittes. Bei linsenförmigen Ausschnitten können Bilder entstehen, die noch mehr der Formung eines Lichtstrahls durch eine Linse entsprechen. Betrachtet man allerdings in Fig. 2 eine Vorstufe (diesmal mit einem Methylenblautropfen, der sich grundsätzlich ebenso verhält), so wird es selbstverständlich, daß die Entstehungsursachen der endgültigen Bilder trotz mancher Ähnlichkeiten nichts mit denen der optischen zu tun haben. Der Farbstoff kriecht um das Hindernis herum, und die beiden Ströme vereinigen sich hinter diesem wieder.

Ungeleimtes Papier wurde mit einer Lösung von Fuchsin-S vollkommen getränkt und getrocknet. Nach Anbringung eines Einschnitts wurde der Streifen mit dem unteren Ende in Wasser gehängt. (Bei Zugabe einer geringen Menge Malachitgrün wird nur die Eintauchtiefe angezeigt. Erst bei höheren Konzentrationen würde auch das Grün etwas ansteigen.) Die Front des aufsteigenden Wassers nimmt den roten Farbstoff mit nach oben. Schließlich zieht sich in Fig. 3 über dem Einschnitt ein roter Faden 8 cm lang, scharf begrenzt, senkrecht nach oben. Eine Vorstufe hierzu zeigt Fig. 4. Das Wasser mit dem gelösten Fuchsin in vorderster Linie hat die schmale Papierbahn rechts und links vom linsenförmigen Einschnitt durchlaufen. Zeitweise bildete das Fuchsin zwei Viertelkreise. Dann gesellt sich Fuchsin von rechts und links zu einer senkrechten Linie zusammen. Auch bei solchen Hindernissen, deren Form bei freien Flüssigkeiten oder Gasen zu einer Wirbelbildung Anlaß geben würden, entstehen im Kapillarversuch auffallend scharfe Zeichnungen.

Fuchsin gesellt sich zu Fuchsin. Bei Diffusionsversuchen würde man von anormaler Osmose sprechen. Reichert man, wie in Fig. 5, dort Fuchsin an (durch zwei Wasserstriche und Trocknen), wo sich später die Fuchsinlinie bilden soll, so wird deren Ausbildung durchaus nicht gestört, obgleich schon Fuchsin dort vorhanden war.

[1]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. 2, 5 und 2, XX. (1908).

Oder richtiger gesagt: Das Wasser (auf das eigentlich allein hier zu achten ist) wandert zu den noch trockenen Stellen (wird von ihnen angezogen) und bringt an der Front den Farbstoff mit.

Die Papierstreifen müssen scharf geschnitten sein. Macht man eine Kante durch Einreißen lockerer im Gefüge, so steigt dort die Flüssigkeit und der Farbstoff rascher hoch. Die rote Linie steht dann nicht senkrecht über dem Linsenausschnitt, sondern ist unter einem Winkel nach der anderen Kante hin abgelenkt. Gleiches ist zu erreichen, wenn man die Papierbrücke auf der einen Seite etwas breiter macht als auf der anderen.

Zusammenfassung.

Die in ungeleimtem oder geleimtem Papier aufsteigende Flüssigkeit kann die sich darin lösenden Farbstoffe in sehr scharfen Linien oder anderen Anordnungen zur Ablagerung bringen. Die durch Anbringung von Hindernissen zuweilen erzielbare Ähnlichkeit mit optischen Erscheinungen ist natürlich nur eine äußere.

Aus dem Institut für Kolloidchemie der Technischen Hochschule Dresden.

Über Kapillaren, Kapillarsysteme und Kapillarität, XXIV$_1$.

„Zur Kenntnis des Berndel-Filters".

Von Erich Manegold und Charlotte Böhme (Dresden).

(Eingegangen am 6. April 1943)

Vor 3 Jahren beschrieb Berndel[1]) in dieser Zeitschrift „Filter mit bekannter, gleicher Porenweite bis zur Größe kolloider Teilchen".

Ihre Herstellung verläuft folgendermaßen: 7 bzw. 19 Glaskapillaren von gleicher Kapillarweite werden zu einem Bündel zusammengefaßt und in der Hitze auf eine bestimmte Länge gestreckt. Nach Abkühlung erhält man aus dem lockeren Bündel einen nahtlosen Filterstab mit 7 bzw. 19 Poren, deren Weite je nach der Strekkung mehr oder weniger stark gegen den Anfangswert herabgesetzt ist (Filterstab 1. Stufe).

Von dieser Sorte werden wieder 7 bzw. 19 Einzelstäbe gebündelt, gestreckt und zu einem Filterstab 2. Stufe mit 7^2 bzw. 19^2 Poren nahtlos vereinigt.

Berndel gelang es so, Filterstäbe 6. Stufe herzustellen, die 1 mm dick waren und 117649 Poren enthielten (7^6).

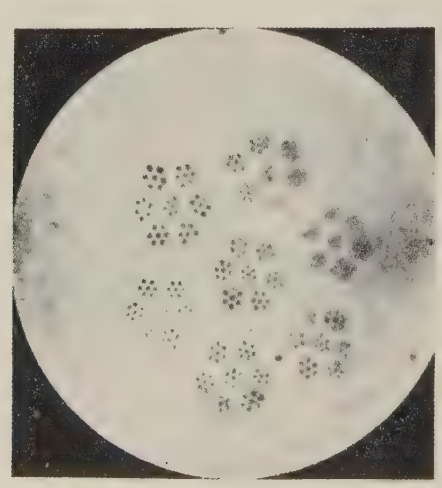


Fig. 1

[1]) Joh. Berndel, Kolloid-Z. **90**, 194 (1940); DRP. 704826.

Das Aussehen eines Filterstabes 5. Stufe, der 2 mm dick ist und 16807 Poren (7^5) von der Größe 2 μ enthält, vermittelt die dem obigen Aufsatz entnommene Mikrophotographie.

„Das einzige Hindernis, höhere Stufen zu erreichen, lag in den, was meine Erfahrungen im Glasbearbeiten und die dazu notwendigen Hilfsmittel anlangt, geradezu primitiven Umständen. Schon die gezogenen Stäbe der 1. Stufe waren vielfach untereinander ungleich dick und hatten Knoten und dünnere Stellen. Aus ihnen mußte ich die brauchbarsten auswählen bzw. unförmige Teile wegschneiden. In den anderen Stufen war es ähnlich, so daß dadurch das brauchbare Material immer weniger wurde. Die Ausbeute der 6. Stufe war schließlich nur mehr ein für weitere Verarbeitung zu kleines Stäbchen. . . .

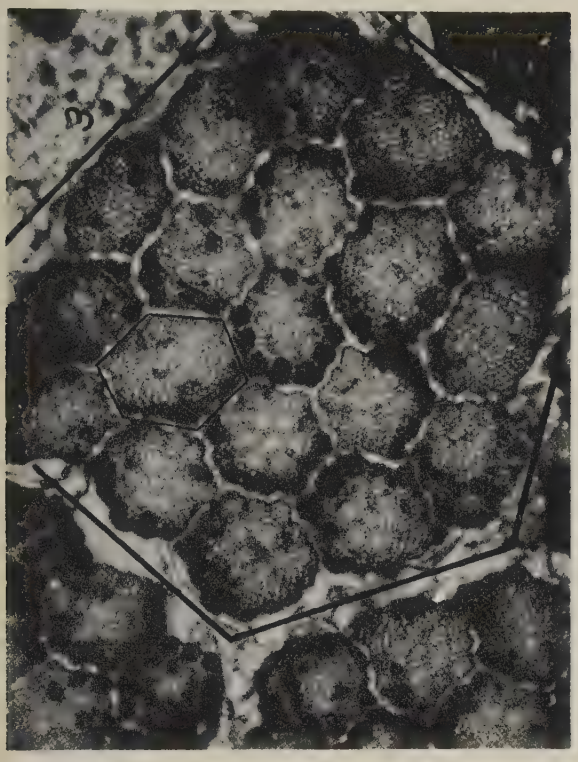
Es ist möglich, nach der angeführten Methode aus jedem geeigneten Material beliebig lange, mit durchlaufenden Poren versehene Stäbe herzustellen. Anzahl und Weite der Poren kann ebenfalls beliebig variiert werden. Durch Abtrennen von Teilen normal zur Längsachse eines Stabes erhält man Siebe und Spinnbrausen und Filter mit einer Porenweite bis zur Größe kolloider Teilchen. Die Porenweite ist bis auf Bruchteile ihrer eigenen Größe gleich und kann gemessen oder berechnet werden. Der Weg der Poren durch die filtrierende Wand ist geradlinig, wodurch die Filtrationsgeschwindigkeit günstig beeinflußt wird."

Im Juni 1941 schickte Uffz. Berndel dem einen von uns (M.) „unter verbesserten Arbeitsbedingungen hergestellte Homokapillarstäbe" mit 19^4 (= 130221) bzw. 19^5 (= 2476099) Poren, die er während seines Urlaubs im Wiener Institut für medizinische Kolloidchemie angefertigt hatte, und bat um eine Beurteilung. Später erhielten wir noch von Herrn Matula, der die Berndelschen Arbeiten unterstützte, Filterstäbe mit 19^2 (= 361) und 19^5 Poren.

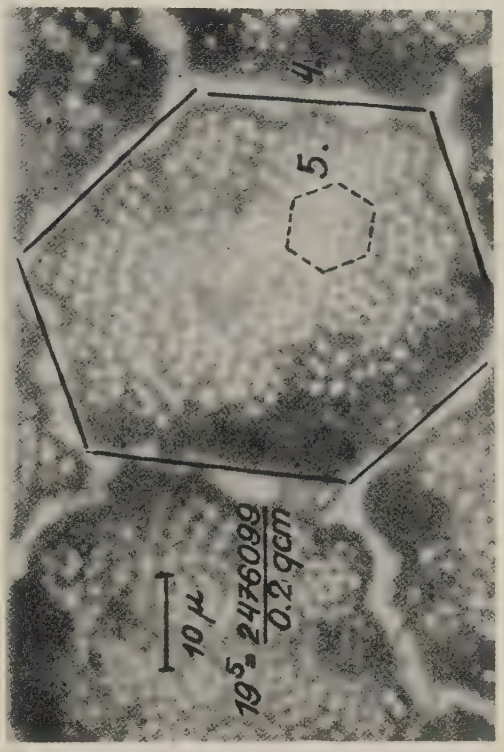
Im Februar 1942 fand Joh. Berndel, der — wie Herr Matula schreibt — „als geborener Techniker mit bewundernswerter Zähigkeit arbeitete und durch keinen Mißerfolg kopfhängerisch wurde", im Osten den Soldatentod.

A. Mikroskopische Kennzeichnung.

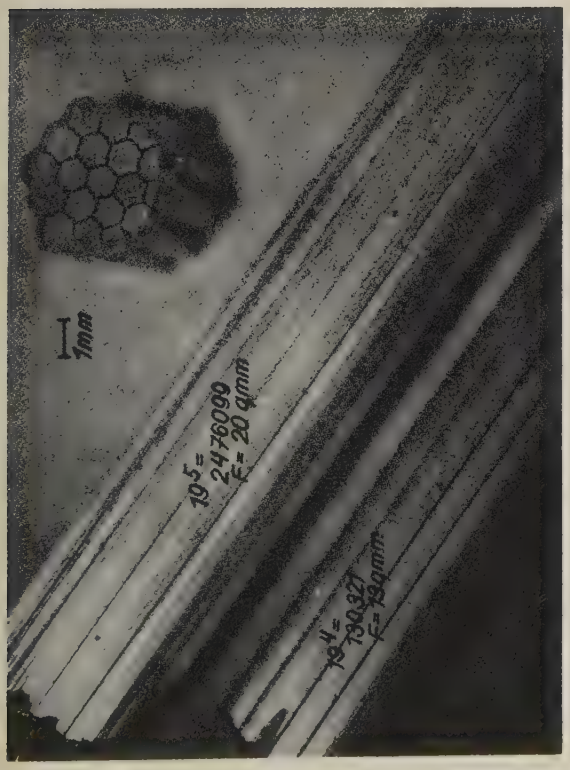
Die Sprödigkeit und die Porösität des Filters erschweren erheblich die Anfertigung mikroskopisch


3.

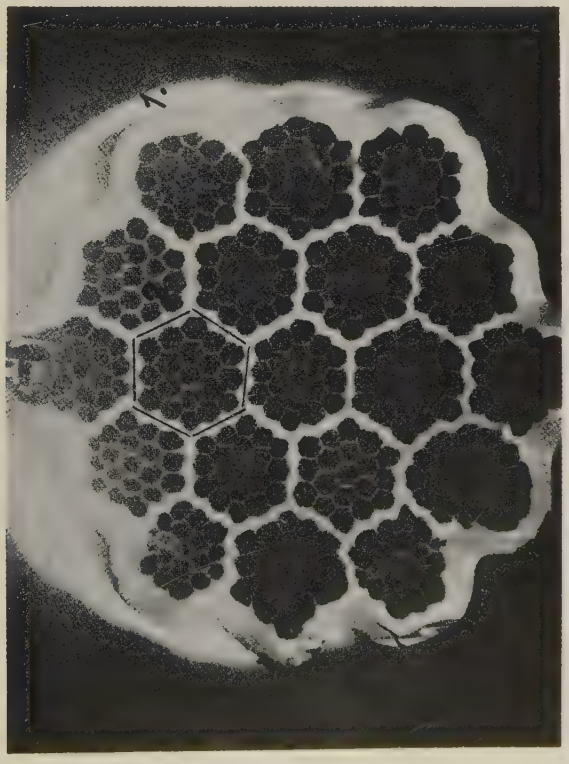
c


4.
5.
10 μ
19⁵= 2476099
0.2 gm

d

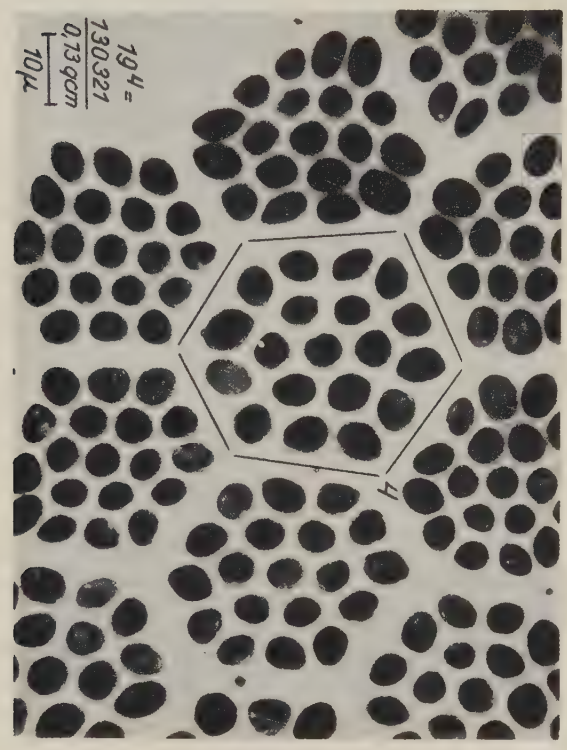

1mm
19⁵= 2476099
f= 20 gmm
19⁴= 190327
f= 13 gmm

a

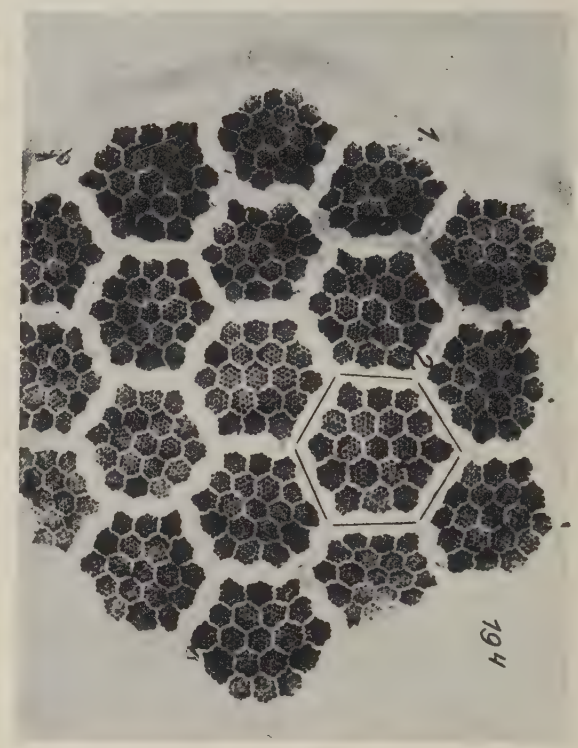

1.

b

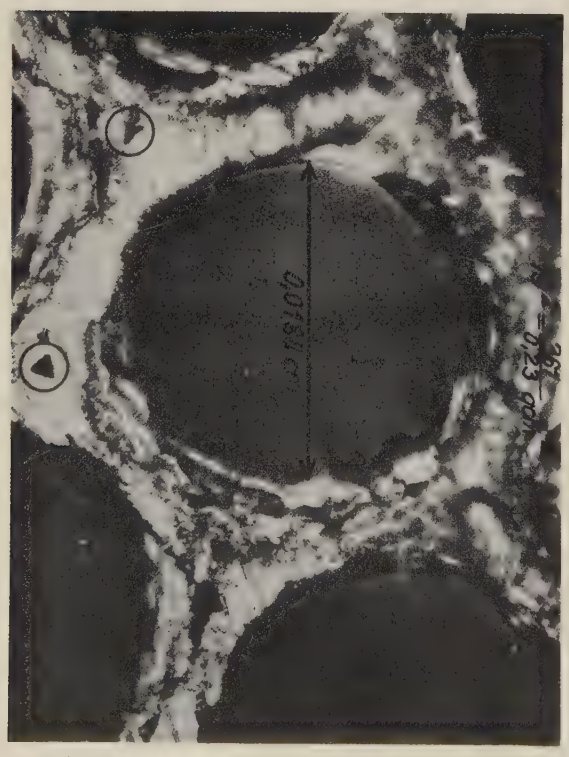
Fig. 2



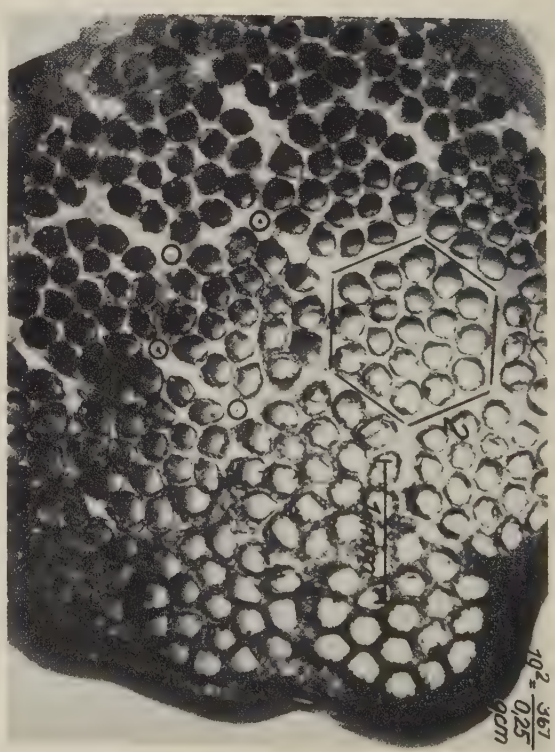
b



a



d



c

Fig. 3

brauchbarer Dünnschnitte bzw. Dünnschliffe: man erhält entweder gewölbte Schnitt- bzw. Bruchflächen, die auf kleinen Bezirken scharf umrandete Poren erkennen lassen, oder ebene Schliffflächen, deren Poren meistens verstopft oder an ihrer Umrandung ausgebrochen sind.

Wir haben es vorgezogen, unsere Untersuchungen an Filterstäben mit möglichst wenig gewölbten Schnitt- bzw. Bruchflächen durchzuführen und haben vorläufig von der Anfertigung besonderer Dünnschliffe Abstand genommen.

Die Fig. 2a zeigt das Aussehen der Filterstäbe mit 19^5 bzw. 19^4 Poren auf einer Querschnittsfläche von 20 bzw. 13 qmm.

Die drei übrigen Teilfiguren zeigen den Querschnitt des 19^5-Filterstabes bei wachsender Vergrößerung.

Bei 15facher Vergrößerung (Fig. 2b) erkennt man deutlich das Bündel der 1. und 2. Stufe. Die 3. Stufe wird nicht mehr aufgelöst.

Bei 400facher Vergrößerung kommt das Bündel der 3., 4. und 5. Stufe zum Vorschein. Das letzte Teilbild (Fig. 2d) ist eine nachträgliche 3,5fache Vergrößerung des vorhergehenden (Fig. 2c) und zeigt die Poren des Filters bei 1400facher Gesamtvergrößerung.

Die Porenweite des 19^5-Filters beträgt auf Grund der mikroskopischen Vermessung etwa 1—2 μ.

Die Fig. 3 bezieht sich auf das 19^4-Filter (Fig. 3a und 3b) und das 19^2-Filter (Fig. 3c und 3d). Von dem ersteren sind bei 23facher Vergrößerung die Stufen 1 bis 3 zu erkennen.

Bei 1000facher Vergrößerung tritt auch die 4. Stufe deutlich hervor (Fig. 3b). Man sieht, daß in jedem Bündel von 19 Poren die peripher liegenden Poren viel stärker von der Kreisform abweichen als die zentral liegenden 7 Poren. Dasselbe gilt auch für die Formkonstanz der peripher und zentral liegenden Bündel. Die mikroskopische Vermessung liefert für die Porenweite des 19^4-Filters im Mittel etwa 5,5 μ (peripher: 5—6 μ, zentral: 4,9—5,5 μ).

Das 19^2-Filter läßt schon bei 20facher Vergrößerung sämtliche 361 Poren deutlich hervortreten. Auch hier weichen die zentral liegenden 7 Poren jedes Bündels weniger von der Kreisform ab als die peripher liegenden 12 Poren und die zentral liegenden Bündel sind gleichmäßiger geformt als die peripher liegenden 12 Bündel.

Ferner zeigt sich, daß die Bündel nicht nahtlos zusammengeschmolzen sind, denn in den Knotenpunkten der die Bündel umhüllenden Sechsecke treten Kapillaren von dreieckigem Querschnitt auf, die an 4 Stellen durch einen umschriebenen Kreis kenntlich gemacht sind.

Bei 250facher Vergrößerung erkennt man ferner, daß auch die Einzelkapillaren des Bündels nicht nahtlos miteinander vereinigt sind, denn auch hier kommen in den Knotenpunkten der die Pore umhüllenden Sechsecke Kapillaren von dreieckigem Querschnitt (gleichseitiges Dreieck) zum Vorschein. Diese Nahtstellen erinnern in ihrer Querschnittsform sehr an die der Kapillaren eines flüssigkeitsreichen Polyederschaums.

Für die Porenweite des 19^2-Filters erhält man im Mittel 200 μ, wenn man nur die zentral liegenden Bündel berücksichtigt (periphere Poren: 173—232 μ, zentrale Poren: 177—219 μ). In den peripheren Bündeln sind die Unterschiede zwischen den peripheren und zentralen Poren größer. Die Seitenlänge des Querschnitts der „Dreiecks-Kapillaren" zwischen den Poren („Dreiecks-Kapillaren bzw. Fehlstellen 2. Stufe") beträgt 12 μ. Für die Dreieckskapillaren zwischen den Bündeln („Dreieckskapillaren 1. Stufe") findet man 36 μ.

Berechnet man daraus den Durchmesser des einbeschriebenen Kreises $\frac{a}{3}\sqrt{3}$, so ergeben sich die Zahlenwerte 6,9 bzw. 20,8 μ.

Auch das 19^5-Filter läßt bei 15facher Vergrößerung (Fig. 2b) zwischen den Bündeln 1. Stufe Dreieckskapillaren erkennen, deren Querschnitt eine Seitenlänge von etwa 130 μ besitzt (Durchmesser des einbeschriebenen Kreises: 75 μ).

Die Glas-Spinndüsen der Fa. Aschenbrenner besitzen nach brieflicher Mitteilung (1940) auf der Düsenfläche 800 bzw. 1600 Löcher mit einer Lochweite von 60 bzw. 105 μ. Lochanzahl und Lochdurchmesser können — nach Angabe der Firma — „beliebig" (?) angefertigt werden. „Die Kapillaren sind garantiert spiegelblank und genau kreisrund. Die Austrittsöffnungen sind messerscharf und die Toleranzen der Lochdurchmesser unter der verlangten Grenze von $\pm$ 0,001 mm. ... Die Glasdüsen können in jeder beliebigen Bodenstärke hergestellt werden, während man bei den Metalldüsen an eine dünne Bodenstärke von äußerst 0,4 mm gebunden ist. Es gibt verschiedene Arbeiten und Patente über das Verwenden von Spinndüsen mit dicken Böden, wodurch u. a. die von dem Chemiker angestrebte ‚Ausrichtung der Mizellen' erreicht werden soll."

B. Die stereometrische Kennzeichnung.

Der regelmäßige Aufbau der Berndel-Filter legt eine stereometrische Behandlung recht nahe.

In der Fig. 4 sind drei für uns in Betracht kommende Aufbaumöglichkeiten dargestellt. Sie beziehen sich auf Berndel-Filter vom Typ 19^2.

Der theoretisch einfachste und filtertechnisch wirksamste Aufbau zeigt einen Querschnitt (senkrecht zur Stabachse), wie er in der Fig. 4a skizziert ist.

Glaskapillaren von gleichem inneren Durchmesser ($2r$ cm) und gleicher Wanddicke (x cm) sind in dichtester Packung parallel nebeneinander gestellt. Verbindet man die Mittelpunkte

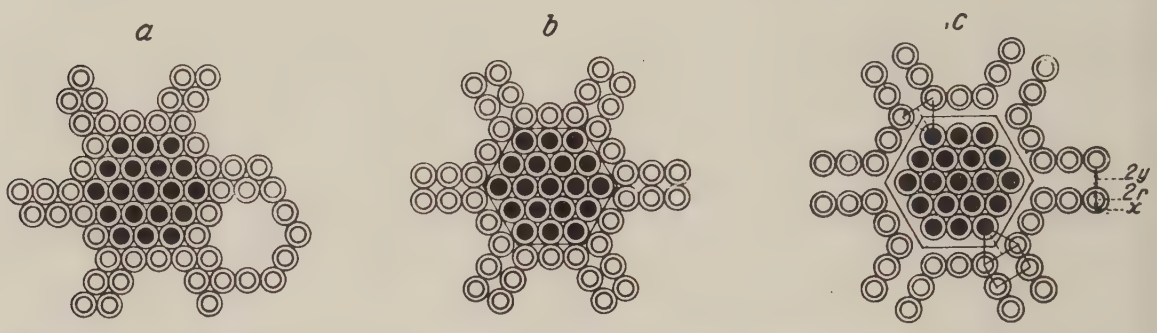


Fig. 4

Isopolygonale Ebenenteilung durch gleichseitige Dreiecke $W = \frac{0{,}90690}{(1+q)^2}$				Heteropolygonale Ebenenteilung durch gleichseitige Dreiecke und Quadrate $W = \frac{0{,}8640}{(1+q)^2}$		gleichseitige Dreiecke (2) u. Rechtecke $W = \frac{22{,}98}{[(1+q)\,5{,}153 + 1{,}153 \cdot p]^2}$		
q	W	q	W	q	W	p	q	W
0	0,90690	1/2	0,403	0	0,8640	0	0	0,8640
1/100	0,889	3/4	0,2965	1/4	0,554	1/2	1/4	0,465
1/10	0,750	1/1	0,2265	1/2	0,384	1/2	1/2	0,413
1/4	0,581			3/4	0,282	1/1	1/4	0,396
1/3	0,510			1/1	0,216			0,391 exp

Porenradius = r cm; Wanddicke = x cm $= q \cdot r$ cm; Bündelabstand = $2y$ cm $y = p \cdot r$ cm; W = Hohlraumvolumen cm³/cm³ = Porenquerschnitt cm²/cm².

der sich berührenden Kapillaren durch kürzeste Linien, so wird die Ebene lückenlos durch gleichseitige Dreiecke von der Kantenlänge $(2r + 2x)$ aufgeteilt. Drückt man die Wanddicke durch den Porenradius aus $(x = qr)$, so berechnet sich das Hohlraumvolumen (ccm/ccm) oder der Porenquerschnitt (qcm/qcm) nach der Formel:

$$W = \frac{0{,}90690}{(1+q)^2} \qquad (1)$$

dimensionslos.

In der zugehörigen Zahlentafel sind für verschiedene Werte von $q = x/r$ die W-Werte angegeben.

Wenn die Wanddicke verschwindend klein gegen den Porenradius wird, erreicht W den Maximalwert von fast 90,69 Proz., d. h. annähernd 90,69 Proz. des Filterquerschnitts ist freie Porenfläche.

Wird die Wanddicke ebenso groß wie der Porenradius ($q = 1$), so verringert sich die freie Porenfläche auf 22,65 Proz. usw. Die nicht von den Glaskapillaren beanspruchte Filterfläche und das nicht von ihnen beanspruchte Filtervolumen beträgt in allen Fällen — d. h. unabhängig von q-: (1—0,90690) = 0,09310 oder 9,31 Proz. Dieser nicht erwünschte zwischenkapillare Hohlraum muß bei der Filterherstellung zum Verschwinden gebracht werden, was entweder durch Einstreuung eines genügend feinkörnigen und leicht schmelzbaren Füllstoffs oder durch Zusammenfließen der die Kapillarwand bildenden Glasmasse geschehen kann. Im letzteren Fall tritt bei Konstanthaltung des Porendurchmessers auf Kosten der Wanddicke eine Flächen- bzw. Volumschrumpfung von 9,31 Proz. ein.

Nehmen wir an, daß nach dem ersten Verfahren ein Filterstab hergestellt werden sollte, der entsprechend dem 19^5-Filter 2476099 Poren vom Durchmesser 1 μ enthält.

Besitzt die urpsrüngliche Glaskapillare einen Porenradius von $r = 0{,}3$ mm und eine Wanddicke von 0,2 mm, so beanspruchen 19^5-Glaskapillaren dieser Größe bei dichtester Packung eine Fläche von 21450 qcm. Hat dieses Bündel die Länge von 1 cm, so müssen wir — bei gleichmäßiger Verringerung des Porenradius und der Wanddicke auf $^1/_{600}$ der Anfangswerte — das 1 cm lange Bündel auf 1,41 km strecken um einen Filterstab dieser Länge zu erhalten, dessen 0,1525 qcm großer Querschnitt mit 2476099 Poren vom Durchmesser 1 μ besetzt ist.

Es leuchtet ein, daß dieses einstufige Verfahren, bei dem eine 2,145 qm große Filterfläche durch Ausziehen auf 0,1525 qcm zu verringern ist, kaum für die technische Herstellung eines Kolloidfilters in Frage kommen dürfte.

Bei dem heutigen Stand der großtechnischen Glasfaserherstellung erscheint es aussichtsreicher, einen endlosen Glashohlfaden zu erzeugen, ihn in handliche Teile zu zerschneiden, die Teile in dichtester Packung zu bündeln und den zwischenkapillaren Hohlraum des Bündels mit einem Bindemittel zu füllen.

Die „Gerresheimer Glashüttenwerke" erzeugen kompakte Glasfäden von 3,2 μ Dicke, und es soll durchaus möglich sein, noch dünnere Fäden (kleiner als 1 μ) großtechnisch herzustellen.

Auch mit diesen kompakten Fäden könnte man durch Bündelung ein Fadenfilter gewinnen, dessen Einzelfäden durch ein Bindemittel oder durch genügend große seitliche Kompression zusammengehalten werden.

Bei diesem Filter würde der zwischenkapillare Hohlraum zur Filtration ausgenützt, dessen Größe

aber nur 9,31 Proz. des Filtervolumens beträgt. Der Porenquerschnitt besitzt die Form eines nach innen gewölbten gleichseitigen Bogendreiecks, dem ein Kreis vom Radius

$$r = \left(\frac{2}{3}\sqrt{3} - 1\right) R \text{ cm}$$

einbeschrieben werden kann.

Setzt sich ein derartiges Fadenfilter aus 19^5-Einzelfäden vom Radius $R = 1{,}6\,\mu$ zusammen, so beträgt seine Filterfläche 0,22 qcm und die Zahl der auf ihr befindlichen Poren $3 \cdot 19^5$ (gesamte Porenfläche = 0,0198 qcm).

Berndel hat einen anderen Weg eingeschlagen: 7 bzw. 19 Glaskapillaren vom Porenradius r_0 cm werden in dichtester Packung zu einem Bündel zusammengefaßt, dessen Querschnitt die Form eines regulären Sechsecks besitzt. Dieses Bündel „0. Stufe" wird durch Füllung des zwischenkapillaren Hohlraums oder auf andere Art und Weise „nahtlos" zusammengehalten.

Das Bündel wird dann bei bestimmter Temperatur und unter Wahrung der Porenstruktur auf eine bestimmte Länge ausgezogen, wobei sich der anfängliche Porenradius auf r_1 verringert und ein Filterstab „1. Stufe" mit 19^1 Poren entsteht.

Dieser Filterstab wird in 19 gleich lange Teile zerschnitten, die wiederum zu einem Bündel zusammengefaßt werden.

Im Gegensatz zu früher wird die Zusammenstellung jetzt nicht mehr in dichtester, sondern in einer dünneren Packung durchgeführt, und zwar nach Maßgabe der in Fig. 4c angeführten Aufbaumöglichkeit: die Bündel 1. Stufe liegen im Abstand $2y$ in der Einbettungsmasse, den Berndel sehr wahrscheinlich aus technischen Gründen einhalten mußte.

Nach Erwärmung und Streckung resultiert ein Filterstab „2. Stufe" mit 19^2 Poren.

19 gleich lange Teile dieses Stabes werden ebenso wie vorher gebündelt, und zwar in einem gegenseitigen Abstand, der anscheinend mit wachsender Stufe zunimmt.

Die Streckung des erwärmten Bündels führt zum Filterstab „3. Stufe" mit 19^3 Poren usw.

Das Hohlraumvolumen oder die Summe der Porenquerschnitte pro Quardatzentimeter der Filterfläche berechnet sich für diese Anordnung nach der Formel:

$$W = \frac{22{,}98}{(5{,}153\,(1+q) + 1{,}153\,p)^2} \qquad (2)$$

dimensionslos. $\quad q = \frac{x}{r} \qquad p = \frac{y}{r}$.

Wenn die Wanddicke der Kapillaren gegen den Porenradius zu vernachlässigen ist ($q \to o$) und der Bündelabstand $y = o$ wird, erreicht W den Maximalwert von 86,40 Proz. Mit wachsenden q-Werten nimmt W monoton ab, ohne daß sich das zwischenkapillare Hohlraumvolumen in seiner Größe (13,6 Proz.) verändert.

Diese Aufbaumöglichkeit ist in der Fig. 4b veranschaulicht.

Wird der Bündelabstand größer als o, so nimmt natürlich das Hohlraumvolumen stärker ab als vorher.

Für einen Filterstab mit 19^2 Poren fanden wir die Zahlenwerte $p = 1$ und $q = 1/4$. Daraus berechnet sich ein Hohlraumvolumen von der Größe: $W = 0{,}396$.

Die experimentelle Bestimmung des Hohlraumvolumens lieferte den Wert: $W = 0{,}391$.

Bei der mikroskopischen Kennzeichnung des 19^2-Filters wurde hervorgehoben, daß die Poren keineswegs „nahtlos" in der Glasmasse eingebettet liegen, sondern von dreieckigen Kapillaren umgeben sind, die in den Eckpunkten eines die Poren umhüllenden fiktiven Sechsecks liegen.

Wenn diese Fehlstellen bei allen Poren gleichmäßig auftreten, so beträgt ihre Zahl auf der Filterfläche eines 19^2-Filterstabes: $3 \cdot 19^2$. Die Seitenlänge des gleichseitig dreieckigen Querschnitts dieser Fehlstellen wurde zu $12\,\mu$ bestimmt.

Außer dieser Sorte treten aber auch noch Fehlstellen in den Eckpunkten des die Bündel umgebenden fiktiven Sechsecks auf, deren Zahl bei gleichmäßiger Anordnung für den obigen Filterstab $3 \cdot 19^1$ betragen muß. Ihr gleichseitig dreieckiger Querschnitt besitzt eine Seitenlänge, die dreimal größer ist als die der vorhergehenden Sorte ($36\,\mu$).

Wenn diese fehlerhaften Nahtstellen in gleicher Weise auch in einem 19^5-Filter auftreten, so ist mit folgenden Porensorten in dem Filter zu rechnen:

Zirkulare Poren:
Porenweite $2r = 1\,\mu$ Porenzahl $= 19^5$

Dreieckige Kapillaren:
in dem Bündel 1. Stufe
Seitenlänge $= l_1 > 2r$ Kapillarzahl $= 3 \cdot 19^1$
in den Bündeln 2. Stufe
Seitenlänge $= l_2 > 2r$ Kapillarzahl $= 3 \cdot 19^2$
in den Bündeln 3. Stufe
Seitenlänge $= l_3 \sim 2r$ Kapillarzahl $= 3 \cdot 19^3$
in den Bündeln 4. Stufe
Seitenlänge $= l_4 < 2r$ Kapillarzahl $= 3 \cdot 19^4$
in den Bündeln 5. Stufe (d. h. zwischen den Poren).
Seitenlänge $= l_5 < 2r$ Kapillarzahl $= 3 \cdot 19^5$

Man kann annehmen, daß die Seitenlänge der dreieckigen Querschnitte bei den Stufen 5 und 4 kleiner ist als der Durchmesser der eigentlichen Poren. Bei der Stufe „3" könnte jedoch schon die Seitenlänge mit der Größe des Porendurch-

messers vergleichbar sein, um bei den Stufen 2 und 1 in steigendem Maße über den Porendurchmesser hinaus zu wachsen. Die Stufe 1 ist in der Fig. 2b schwach zu erkennen. Ihre Seitenlänge beträgt etwa 130 μ.

Ob es sich bei diesen dreieckigen Fehlstellen um beiderseits offene Kanäle, oder um sack- bzw. blasenförmige Kapillaren handelt, wird im nächsten Abschnitt erörtert werden.

C. Die kolloid-physikalische Kennzeichnung.

Die kolloid-physikalische Kennzeichnung, die sich hier ausschließlich auf die Kapillarstruktur der Berndel-Filter, und zwar vorwiegend des 19²-Filters erstreckt, bezieht sich auf die Ermittlung:

1. des spezifischen Gewichtes und des Hohlraumvolumens;
2. der spezifischen Durchlässigkeit;
   a) für Wasser,
   b) für Gase;
3. des kapillaren Gegendrucks der Grenzfläche Wasser/Luft;
4. der Kapillarweiten-Verteilungskurve.

1. Das spezifische Gewicht der Filtersubstanz (ϱ) und das Hohlraumvolumen des Filters (W).

a) Berndel-Filter 19².

α) Stablänge: $d = 4{,}05$ cm. Trockengewicht des Filters: $G_t = 1{,}4041$ g. Volumen der Filtersubstanz: $Vs = 0{,}5703$ (Pyknometer). Spezifisches Gewicht der Filtersubstanz: $\varrho = 2{,}46$ g/ccm. Berechnete Filterfläche: $F = 0{,}231$ qcm. Gewicht des im Vakuum mit Wasser gefüllten Filters: $G_n = 1{,}7702$ g.

Aus diesen Daten berechnet sich das mit Wasser füllbare Hohlraumvolumen des Filters nach der Formel:

$$W = \frac{G_n - G_t}{G_n - G_t + Vs} = 0{,}391. \qquad (3)$$

β) Für die späteren Messungen verwendeten wir einen 19²-Filterstab von $d = 13{,}3$ cm Länge, dessen Querschnitt sich leider von einem zum anderen Ende gleichmäßig verringerte (konische Form). Filterquerschnitt

am schmalen Ende: $F_s = 0{,}196$ qcm,
am breiten Ende: $F_b = 0{,}341$ qcm,
mittlerer Querschnitt: $F_m = 0{,}2685$ qcm.

Beträgt der Porenradius auf der schmalen Filterfläche r_s cm, so berechnet sich der Porenradius auf der breiten Filterfläche r_b nach der Beziehung:

$$r_b = r_s \sqrt{\frac{0{,}341}{0{,}196}}\ \text{cm} = 1{,}32\, r_s\ \text{cm}.$$

Für den Porenradius auf der mittleren Querschnittsfläche r_m findet man entsprechend:

$$r_m = 1{,}17\, r_s\ \text{cm}.$$

Gewicht des mit Wasser gefüllten Filterstabes:

$$G_n = 6{,}8951 \text{ und } 6{,}9038\ \text{g}.$$

Trockengewicht des Filterstabes:

$$G_t = 5{,}9680\ \text{g}.$$

Auftrieb des mit Wasser gefüllten Filters im Wasser: $A_{H_2O} = 3{,}342$ und $3{,}345$ g.

Daraus berechnet sich das mit Wasser füllbare Hohlraumvolumen:

$$W = 0{,}278 \text{ und } 0{,}280\ \text{ccm/ccm}.$$

Berechnet man das Hohlraumvolumen nach Gleichung (3), so findet man

$$W = 0{,}277 \text{ und } 0{,}278\ \text{ccm/ccm}.$$

Aus dem Volumen des Filterstabes und der Stablänge ergeben sich für den mittleren Stabquerschnitt die Werte:

$$F_m = 0{,}252 \text{ und } 0{,}252 \text{ qcm bzw. } 0{,}253 \text{ und } 0{,}2525\ \text{qcm}.$$

b) Berndel-Filter 19⁵.

Stablänge: $d = 3{,}6$ cm. Trockengewicht: $G_t = 1{,}4109$ g. Volumen der Filtersubstanz: $Vs = 0{,}7522$ (Pyknometer). Spezifisches Gewicht der Filtersubstanz: $\varrho = 1{,}88$ g/ccm. Berechnete Filterfläche: $F = 0{,}343$ qcm. Gewicht des im Vakuum mit Wasser gefüllten Filters: $G_n = 1{,}8891$ g.

Daraus berechnet sich, wie schon oben angegeben, das mit Wasser füllbare Hohlraumvolumen zu:

$$W = 0{,}388\ \text{ccm/ccm}.$$

Trocknet man das mit Wasser gefüllte Filter bei etwa 150° C im Trockenschrank, so entstehen Sprünge quer zur Stabachse und der Stab zerfällt mit verhältnismäßig scharfen Bruchflächen in kleinere Teile, die sich gut für mikroskopische Untersuchungen eignen.

Aus der Kenntnis des in den Filterstäben vorhandenen Wasservolumens ($G_n - G_t$), der Stablänge (d) und der Porenzahl (z) ergibt sich nun ohne weiteres die Möglichkeit, den mittleren Porenradius zu berechnen:

$$r_m = \sqrt{\frac{G_n - G_t}{\varrho_{H_2O}\, d\, z\, \pi}}\ \text{cm}. \qquad (4)$$

Wir finden nach dieser Methode:
für das Berndel-Filter 19²

α) $d = 4{,}05$ cm $\quad r_m = 8{,}90 \cdot 10^{-3}$ cm,
β) $d = 13{,}3$ cm $\quad 7{,}84 \cdot 10^{-3}$ cm,
$\quad 7{,}86 \cdot 10^{-3}$ cm,

für das Berndel-Filter 19⁵

$d = 3{,}6$ cm $\quad r_m = 1{,}31 \cdot 10^{-4}$ cm.

2. Die spezifische Durchlässigkeit des 19²-Filters ($d = 13{,}3$ cm).

a) Gase:

α) Trockenluft.

Temperatur 21° C.
Barometerstand $b = 750{,}3$ mm Hg.
$\eta = 1{,}85 \cdot 10^{-7}$ g cm/qcm (nach Wobser).
Schmales Ende als Eintrittsfläche:
Treibende Druckdifferenz:
$(p_e - p_a) = 7{,}72$—$125{,}7$ mm Hg.
$D_G d\eta = (1{,}83 \pm 0{,}05) \cdot 10^{-6}$ qcm
(6 Einzelmessungen).

Breites Ende als Eintrittsfläche:
Treibende Druckdifferenz:
$(p_e - p_a) = 7{,}28$—$126{,}7$ mm Hg.
$D_G d\eta = (1{,}85 \pm 0{,}06) \cdot 10^{-6}$ qcm
(6 Einzelmessungen).

Berechnet man aus diesen Werten den Porenradius nach Gleichung

$$r = \sqrt[4]{\frac{8 D_G d \eta}{W}} \text{ cm}, \qquad (5)$$

so ergibt sich unter Benutzung von $W = 0{,}279$
$r = 7{,}24 \cdot 10^{-3}$ bzw. $7{,}27 \cdot 10^{-3}$ cm.

β) Sauerstoff gesättigt mit Wasserdampf.

Temperatur 20,5° C.
Barometerstand $b = 753{,}6$ mm Hg.
$\eta = 2{,}07 \cdot 10^{-7}$ g cm/qcm
für reinen O_2 nach Wobser.
$D_G d\eta = 1{,}70 \cdot 10^{-6}$ qcm $(p_e - p_a) = 0{,}7$
bis 35 mm Hg.
Temperatur 18,5° C.
$\eta = 2{,}06 \cdot 10^{-7}$ g cm/qcm
für reinen O_2 nach Wobser.
$D_G d\eta = 1{,}615 \cdot 10^{-6}$ qcm $(p_e - p_a) = 1{,}67$
bis 35 mm Hg.

Die nach Gleichung (5) berechneten Porenradien haben den Wert:
$r = 6{,}95 \cdot 10^{-3}$ cm bzw. $6{,}80 \cdot 10^{-3}$ cm.

b) Wasser:

Nach einem Vorlauf von 100 ccm und bei einem Überdruck von 40 g/qcm ermittelten wir für die spezifische Durchlässigkeit des 13,3 cm langen Berndel-Filters (für Wasser von 17° C) den Wert:

$D d\eta = (1{,}637 \pm 0{,}02) \cdot 10^{-6}$ qcm
5 Einzelmessungen mit je 50 ccm Durchlauf.

Nach Durchfluß von weiteren 600 ccm dest. Wassers fanden wir bei 19° C den Wert:

$D d\eta = (1{,}56 \pm 0\,01) \cdot 10^{-6}$ qcm
4 Einzelmessungen mit je 50 ccm Durchlauf.

Für den Porenradius ergeben sich nach Gleichung (5) die Werte:
$r = 6{,}84 \cdot 10^{-3}$ cm bzw. $6{,}68 \cdot 10^{-3}$ cm.

Berechnet man den Porenradius unter der Voraussetzung, daß die Zahl der Kapillaren genau dem angegebenen Wert $z = 19^2$ entspricht, so lautet — dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz folgend — die zu benutzende Gleichung:

$$r = \sqrt[4]{\frac{8 Q d \eta}{z \pi t (p_e - p_a)}} \text{ cm}. \qquad (6)$$

Q = Wasservolumen in Kubikzentimeter, das bei der Versuchstemperatur unter der Druckdifferenz $(p_e - p_a)$ g/qcm in t Sek. durch z Poren von der Länge d cm hindurchfließt (η in g cm/qcm)
Man erhält:
$r = (7{,}33 \pm 0{,}02) \cdot 10^{-3}$ bzw. $(7{,}23 \pm 0{,}01) \cdot 10^{-3}$ cm.

3. Der kapillare Gegendruck der Grenzfläche Wasser/Luft. Zwischen Porenradius, Grenzflächenspannung (σ) und kapillarem Gegendruck besteht die bekannte Beziehung:

$$p = \frac{2 \cdot \sigma}{981\, r} \text{ g/qcm} \qquad \sigma = 73 \text{ dyn/cm}. \qquad (7)$$

Mit dieser Formel berechneten wir aus den gemessenen p-Werten die Porenradien.

Die mit Wasser getränkten Filterstäbe befanden sich mit ihrer Austrittsfläche 1 cm unter der Wasseroberfläche. Die Luft-Eintrittsfläche war an eine Druckapparatur in üblicher Weise angeschlossen.

Beim Auftreten oder Verschwinden der aus dem Filter heraustretenden Luftblasen wurde der zugehörige Druck am Manometer abgelesen.

a) 19^2-Filterstab. Länge: $d = 13{,}3$ cm.

Der Durchtritt der Phasengrenze (Blasenbildung) erfolgt
an einer Stelle
bei 14 g/qcm $r = 10{,}6 \cdot 10^{-3}$ cm
an drei Stellen
bei 14,6 g/qcm $r = 10{,}2 \cdot 10^{-3}$ cm
an vielen Stellen
bei 18,0 g/qcm $r = 8{,}26 \cdot 10^{-3}$ cm
Bei fallendem Druck verschwindet die letzte Blase
bei 13,2 g/qcm $r_{max} = 11{,}25 \cdot 10^{-3}$ cm.

b) 19^5-Filterstab. Länge: $d = 8{,}5$ cm.

Bei
1000 g/qcm
gasen viele Stellen $r = 1{,}49 \cdot 10^{-4}$ cm
676 g/qcm
verschwinden die kleinen Blasen $r = 2{,}20 \cdot 10^{-4}$ cm
406 g/qcm
gasen 3 Randstellen und 2 mittlere Stellen $r = 3{,}66 \cdot 10^{-4}$ cm
217 g/qcm
gasen 2 Randstellen $r = 6{,}85 \cdot 10^{-4}$ cm
135 g/qcm
gast 1 Randstelle $r = 11{,}0 \cdot 10^{-4}$ cm
61 g/qcm
verschwindet letzte Blase $r = 24{,}4 \cdot 10^{-4}$ cm

4. Die Kapillarweiten-Verteilung im 19^2-Berndel-Filter. Die Ermittlung der Kapillar-

weiten-Verteilung in einem 13,3 cm langen 19²-Filterstab wurde nach dem Erbeschen Verfahren[2]) mit der Phasengrenze „Wasser—Sauerstoff" bei Zimmertemperatur durchgeführt.

Die Drucksteigerung erfolgte unstetig in Stufen von 10—30 mm Wassersäule. Nach einer Wartezeit von 3—5 Minuten wurde für jede Druckstufe die zugehörige Ausströmungsgeschwindigkeit des Gases mittels wandernder Seifenlamelle + Meßkapillare bzw. Meßbürette + Stoppuhr gemessen.

Bei Einhaltung dieser Wartezeit wird unter den gegebenen Versuchsbedingungen der abgelesene Druck im Mittel etwa 10 Proz. größer sein als der wahre Gleichgewichtsdruck.

Alle weiteren experimentellen Einzelheiten ergeben sich aus Fig. 5.

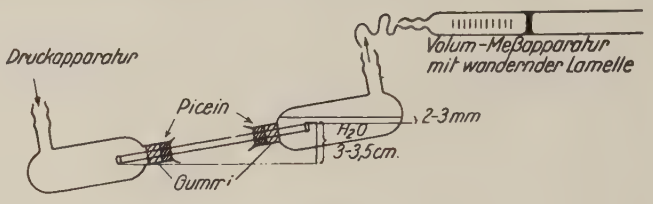


Fig. 5

Trägt man den Ausdruck

$$u = \frac{V\,b}{t\,(p_e + p_a)/2} \text{ ccm/sec}$$

als Funktion der treibenden Druckdifferenz $p = p_e - p_a$ mm H_2O auf (V = gemessenes Gasvolumen in Kubikzentimeter beim Barometerstand (b), das in t Sekunden den Filterstab durchströmt, wenn an seiner Eintrittsfläche der Druck p_e und an seiner Austrittsfläche der Druck p_a herrscht), so ergibt sich die in Fig. 6 gezeichnete „u—p"-Kurve. Für die sehr kleinen u-Werte ist der Anfangsteil der Kurve in einem 10mal größeren Ordinatenmaßstab punktiert dargestellt. Man sieht hier deutlicher als bei der qualitativen Prüfung im vorhergehenden Abschnitt, daß das untersuchte Berndel-Filter keineswegs einen isokapillaren Aufbau besitzt; denn die u-Werte springen nicht bei einem bestimmten Druck von $u = o$ auf den Wert für die grenzflächenfreie und isoviskose Strömung (ausgezogene Gerade), sondern erreichen sie erst innerhalb eines ziemlich breiten Druckbereichs. Berechnet man aus dem Verlauf der Geraden die

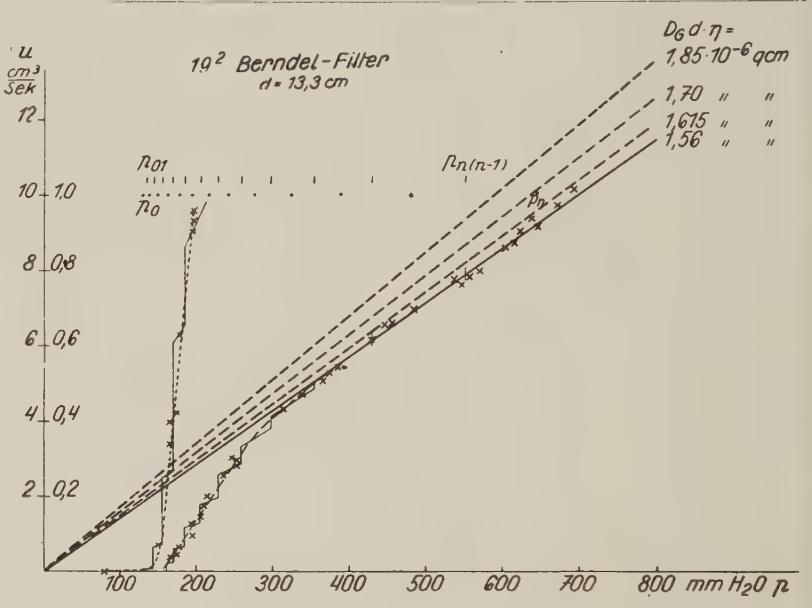


Fig. 6

. spezifische Durchlässigkeit, so findet man den Wert:

$$D_G d\eta = 1{,}56 \cdot 10^{-6} \text{ qcm},$$

der mit dem früher gemessenen Endwert für dest. Wasser genau übereinstimmt.

Würde der Filterstab die ebenfalls früher gemessenen Werte:

$D_G d\eta = 1{,}615 \cdot 10^{-6}$ und $1{,}70 \cdot 10^{-6}$ qcm (Sauerstoff mit Wasserdampf gesättigt)

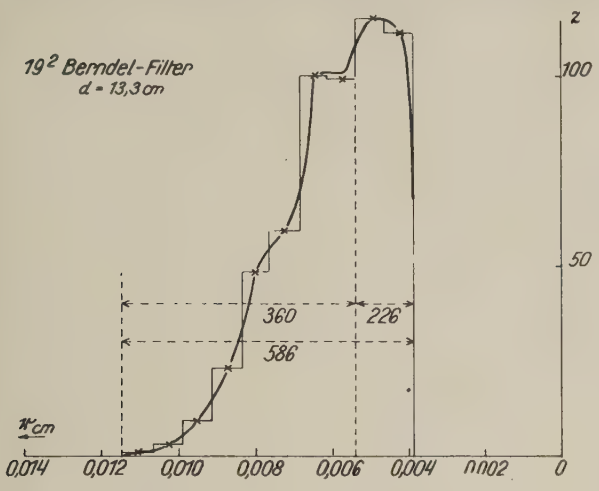
$D_G d\eta = 1{,}85 \cdot 10^{-6}$ qcm (Trockenluft)

besitzen, so müßte die Gerade den gestrichelten Verlauf zeigen

Wir schließen aus dem Absinken der spezifischen Gas-Durchlässigkeit des Filterstabes, daß durch längere Berührung mit Wasser eine geringfügige Quellung des Filtermaterials oder eine Blockierung der Filterkapillaren durch Schwebstoffe bzw. Mikroorganismen (Bacillus oligokarbophilus Beij.) eintritt[3]).

[2]) F. Erbe, Kolloid-Z. **63**, 277 (1923). „Die Bestimmung der Porenverteilung nach ihrer Größe in Filtern und Ultrafiltern." E. Manegold, K. Solf und E. Albrecht, Kolloid-Z. **91**, 243 (1940). „Kapillarer Gegendruck, Kapillarweite und Durchtritt einer Phasengrenzfläche durch Einzelkapillaren und Kapillarsysteme." E. Manegold, S. Komagata und E. Albrecht, Kolloid-Z. **93**, 166 (1940). „Die Kanalzahl-Verteilungskurve für polykapillare Kanalsysteme."

[3]) G. Kraus, Kolloid-Beih. **25**, 299 (1927). „Zubereitung eines chemisch möglichst indifferenten Quarzmaterials von wohldefinierter Korngröße und Oberflächenbeschaffenheit." A. W. Duff, Philos. Mag. (6) **9**, 685 (1905). „Poiseuille's law at very rates of shear." E. Hatschek, „Die Viskosität der Flüssigkeiten" (Dresden 1929), 58.



(Gl. 4) $r = \sqrt{\frac{G_n - G_t}{\varrho_{H_2O}\, d\, z\, .\, \pi}}$ → × Wassergehalt: $G_n - G_t$ $z = 361$

(Gl. 5) $r = \sqrt{\frac{8\, D d \eta}{w}}$ → × Durchlässigkeit f. H_2O $w = 0{,}279$

(Gl. 5) $r = \sqrt{\frac{8\, D_G\, d\, .\, \eta}{w}}$ → × Durchlässigkeit f. Trockenluft $w = 0{,}279$

(Gl. 5) $r = \sqrt{\frac{8\, D_G\, d\, .\, \eta}{w}}$ → × Durchlässigkeit f. O_2 mit H_2O Dampf gesättigt $w = 0{,}279$

(Gl. 6) $r = \sqrt[4]{\frac{8\, d\, \eta\, Q}{z\, .\, \pi\, .\, t\,(p_e - p_a)}}$ → × Durchlässigkeit f. H_2O $z = 361$

Fig. 7

In der Fig. 7 ist das aus der „*u*—*p*-Kurve" berechnte äquidistante Verteilungspolygon und die äquidistante Verteilungskurve der Porenradien für das Berndel-Filter gezeichnet.

Das Klassenintervall des Porenradius beträgt 0,00076 cm.

Das gesamte Variationsintervall der Porenradien reicht von

$r_{max} = 0{,}011$ cm bis $r_{min} = 0{,}0042$ cm.

Die Gesamtzahl der in diesem Intervall vorhandenen Kapillaren berechnet sich zu 586.

In dem Intervall von

$r_{max} = 0{,}011$ cm bis $r = 0{,}0573$

treten insgesamt 360 Poren auf.

Wahrscheinlich handelt es sich hier vorwiegend um die Poren, die in dem ideal gebauten Filterstab allein vorhanden sein müßten. Daß ihre Anzahl ($19^2 = 361$) mit dem gemessenen Wert (360) übereinstimmt, ist nur ein Zufall.

Die den Sollwert überschreitende Porenzahl beruht auf der nichtnahtlosen Verschmelzung der Kapillarwände, die in den vorher angeführten Mikrophotographien des 19²-Filters deutlich in Erscheinung tritt: Kapillaren mit dreieckigem Querschnitt.

Wie bei der stereometrischen Kennzeichnung beschrieben wurde, müßten bei völlig gleichmäßiger Anordnung dieser Fehlstellen 2 Gruppen von verschiedener Kapillarweite auftreten:

Stufe 1	Zahl $3 \cdot 19 = 57$
Stufe 2	Zahl $3 \cdot 19^2 = 1083$
	1140

Die Kapillarweite der Fehlstellen erster Stufe müßte kleiner und die der Fehlstellen zweiter Stufe viel kleiner sein, als die Größe der eigentlichen Filterporen.

Daß die Zahl der den Sollwert überschreitenden Kapillaren nicht den theoretischen Wert von 1140 erreicht, sondern nur 225 beträgt, ist wohl darauf zurückzuführen, daß nicht alle Fehlstellen in dem 13,3 cm langen Filterstab als wegsame Kapillaren vorliegen; einige Kapillaren werden völlig und viele teilweise zugeschmolzen sein und die Zahl dieser unwegsamen Kapillaren wird um so größer ausfallen, je größer die Länge des untersuchten Filterstabes ist.

Auffallend ist jedoch, daß die Weite der zur Beobachtung gelangenden Fehlstellen von derselben Größenordnung ist, wie die der eigentlichen Filterporen.

Unterhalb des Verteilungspolygons sind noch die in den vorhergehenden Abschnitten nach fünf verschiedenen Meßmethoden bestimmten mittleren Porenradien abszissenrichtig eingetragen. Sie beziehen sich sämtlich auf den 13,3 cm langen 19²-Filterstab.

Die mikroskopisch gemessenen Kapillarweiten wurden an einem dünnen Probestück eines anderen 19²-Filterstabes beobachtet und sind deshalb nicht streng mit den vorhergehenden Werten zu vergleichen.

Immerhin stimmen sie größenordnungsmäßig überein:

Radius der
peripher liegenden Poren: 0,0086—0,0116 cm,
zentral liegenden Poren: 0,0088—0,0109 cm
in zentral liegenden Bündeln.

D. Technische Anwendung der Berndel-Filter.

Von den verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten interessierte uns zunächst die Filterwirkung, und zwar besonders das Studium des Elementarvorganges: das Verhalten suspendierter Teilchen in der Nachbarschaft einer durchströmten Filterkapillare.

Aus besonderen Gründen wählten wir eine verdünnte wässerige Suspension (Hayemsche Lösung) roter Blutkörperchen, deren Scheibendurchmesser 8 μ beträgt.

Da die mittlere Porenweite eines 19⁴-Berndel-Filters bei 5,5 μ liegt, so müßte die Anwendung dieses Filters besonders geeignet erscheinen.

Die Halterung eines derartigen Filters, dessen Querschnitt nur 13 qmm beträgt, ist nicht ganz einfach. Ein Dünnschliff des Filter-

stabes wurde in einem quadratischen Messingstück von 2,4 cm Seitenlänge unterhalb einer zentral liegenden Durchbohrung von 1,5 mm *Dm* eingelassen und abgedichtet. Die mit dem Filter unten verschlossene kleine Durchbohrung ist der Behälter für die zu untersuchenden Suspensionen.

Ein zweites gleichgroßes, anschraubbares und innen ausgespartes Messingstück dient als „Saugflasche" und als Sammelraum für das Filtrat. Mit zwei eingeschmolzenen Injektionsnadeln kann die Saugflasche an eine schwach wirkende Saug-, Druck- oder Spülvorrichtung angeschlossen werden Ein zentral eingelassenes Beleuchtungsfenster gestattet bei der mikroskopischen Beobachtung den Eintritt kondensierter Lichtstrahlen.

Die Fig. 8 zeigt die zusammengeschraubte Mikro-Filtrationskammer (Abb M 1,3:1), die Blutkörperchensuspension (Abb M. 225:1) und das Aussehen des mit der Suspension bedeckten Filters während einer Filtration (Abb. M. 225:1).

Leider mußten wir sehr bald feststellen, daß die uns interessierenden Vorgänge nicht beobachtet werden konnten, weil die Kapillarweite der Fehlstellen viel größer war als die Porenweite der eigentlichen Filterporen. Die Suspension filtrierte einfache durch diese Fehlstellen hindurch, ohne daß sich die eigentlichen Filterporen in merklicher Weise an der Filtration beteiligten. Sehr wahrscheinlich handelt es sich hier um Fehlstellen 1. und 2. Stufe, die in dem etwa 1 mm dicken Filterscheibchen als beiderseits offene Kanäle vorliegen.

Von einer weiteren Verwendung hochstufiger Berndel-Filter für derartige Zwecke mußte deshalb vorläufig Abstand genommen werden.

Aus dem gleichen Grunde mußten auch andere Untersuchungen unterbleiben, die großes wissenschaftliches und technisches Interesse besitzen und unter Verwendung von fehlerfreien Berndel-Filtern eine bequeme und einwandfreie Lösung versprechen. Hierzu gehören in wissenschaftlicher Hinsicht alle Fragen, die mit der Abhängigkeit eines Vorganges von der Kapillarweite im Zusammenhang stehen. Berücksichtigt man ferner die Möglichkeit, die Glaswand der Kapillaren mit anderen Stoffen in dünnster Schicht zu überziehen, so läßt sich möglicherweise auch der Einfluß der Wandnatur auf kapillare Vorgänge bequem studieren. Schließlich können alle Gesetzmäßigkeiten, die an relativ groben Einzelkapillaren experimentell entwickelt und bestätigt und unter Annahme ihrer Gültigkeit auch auf sehr feinkapillare Kapillarsysteme unbekannter Struktur übertragen wurden, an den Berndel-Filtern von bekannter und idealer Kanalstruktur erstmalig exakt überprüft werden zum Nutzen der Erforschung von Kapillarsystemen unbekannter Struktur.

Sehr wahrscheinlich wird sich auch die Bakteriologie und Virusforschung mit großem Nutzen der Mikrofiltration mit Berndel-Filtern bedienen können, wenn es darauf ankommt, den Elementarvorgang der Filtration (d. h. Siebwirkung, Eintritts- und Durchtrittsmechanismus eines Teilchens) mikroskopisch zu verfolgen.

Über die Verwendung von Berndel-Filtern zur Erzeugung sehr feinblasiger Schäume und Emulsionen wird später berichtet werden.

Desgleichen über ihre Verwendbarkeit als Spinndüsen für gefüllte und nichtgefüllte Fäden.

Besonders wichtig erscheint die Möglichkeit, mit Hilfe von „Mehrweg-Filterstäben" verschiedene Stoff- oder Energiearten oder verschiedene Stoffkonzentrationen bzw. Energieintensitäten (z. B. elektroosmotische Bildübertragung nach Volmer) auf engstem Querschnitt räumlich getrennt zu leiten, um sie beim Austritt entweder räumlich getrennt oder in möglichst inniger Durchmischung in Erscheinung treten zu lassen.

Diese allgemeineren Hinweise mögen genügen, um der Technik den Anreiz zu geben, das von Berndel laborationsmäßig gelöste Problem auch einer technischen Lösung zuzuführen unter Beseitigung der noch vorhandenen Fehler und mit dem Streben zum „Mehrweg-Filter" bzw. „Mehrweg-Verteiler" bzw. zur „Mehrweg-Düse".

Allerdings darf dabei auch die Schwierigkeit der Filterhalterung und der Herstellung dünner Filterscheiben, die den jetzigen Filterstäben noch anhaftet, nicht aus den Augen gelassen werden.

In den wissenschaftlichen und technischen Laboratorien wird sich das Berndel-Filter — auch mit seinen jetzigen Fehlern — als wertvoller und bequemer Konstruktionsteil einbürgern.

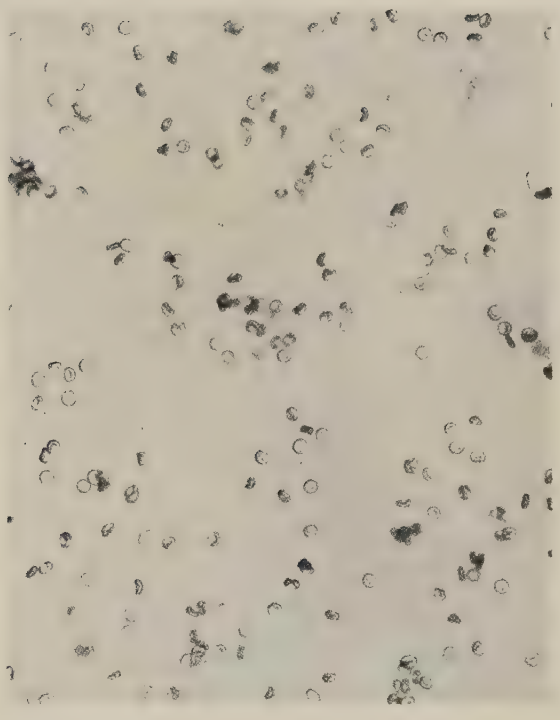
Zusammenfassung.

Die von Joh. Berndel laboratoriumsmäßig entwickelten Filterstäbe werden

a) mikroskopisch,
b) stereometrisch und
c) kolloid-physikalisch

näher gekennzeichnet.

Es zeigt sich, daß die Berndel-Filter noch Fehler aufweisen, die ihre Verwendbarkeit für bestimmte Zwecke ausschließen. Trotz dieser Mängel bedeuten die Filter jetzt schon eine Bereicherung in der Ausrüstung der wissenschaftlichen und technischen Laboratorien, die sich noch erheblich steigern wird, wenn es der großtechnischen Herstellung gelingt, diese Fehler zu beseitigen und das jetzige „Einweg-Filter" zu einem „Mehrweg-Filter" auszubauen.



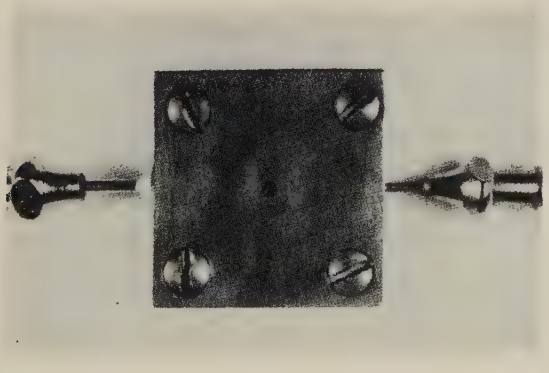


Fig. 8

Die Fettsäure-Synthese und ihre Bedeutung für die Sicherung der deutschen Fettversorgung.

Von A. Imhausen (Witten/Ruhr). (Eingegangen am 16. April 1943)

Es ist schwer, mit wenigen Worten die Größenordnung in Fettverbrauch, der Fetterzeugung und -einfuhr anschaulich und richtig darzustellen. Man muß unterscheiden zwischen Ernährungsfetten, technischen Fetten und solchen Fetten, die beiden Zwecken dienen; man muß den Reinfettgehalt der einzelnen Fette berücksichtigen; man muß in Rechnung stellen, welcher Teil der Inlandserzeugung seine Grundlage in ausländischen Futtermitteln hat; man muß überlegen, ob und in welchem Ausmaß neben den Streich- und Kochfetten noch das Fett der Vollmilch als Trinkmilch zur Ernährung beiträgt. Wenn man das alles beachtet, dann ergibt sich, daß vor dem Kriege die echte Inlandserzeugung, das ist die Erzeugung auf eigener Futtergrundlage, etwa 50 Proz. des Bedarfs zur Verfügung stellt. Das gilt für Deutschland wie für Europa in etwa gleichem Maße.

Die andere Hälfte des Bedarfes lieferten vor dem Kriege, vor allem neben den Futtermitteln für Kuh und Schwein, die Tropen und die Antarktis, diese das Walöl und jene die Öle und Fette der Ölpflanzen. Hinzu kommen Ostasien als Sojabohnen- und Südamerika als Leinsaatlieferant.

Die Nationalsozialistische Wirtschaftsführung erkannte in vollem Umfange die Gefahren, die sich aus dieser Auslandsabhängigkeit der deutschen Fettversorgung ergaben. Sie leitete eine planmäßige Vorratswirtschaft ein und führte wirksame Sparmaßnahmen durch. Man sah jedoch bald, daß diese Maßnahmen allein nicht ausreichten, um die Fettversorgung für den Fall zu sichern, daß Deutschland von den ausländischen Rohstoffquellen abgeschnitten würde. Man förderte daher besonders die Schaffung neuartiger Rohstoffe auf deutscher Rohstoffgrundlage.

Das von mir ausgearbeitete Verfahren zur Herstellung von synthetischen Fettsäuren erfreute sich daher von Anfang an der tatkräftigen Förderung der zuständigen staatlichen Stellen. Ihre Hilfe hat in der Folgezeit wesentlich dazu beigetragen, daß die Laboratoriumsversuche in unvorstellbar kurzer Zeit ihre praktische Auswertung in einer technischen Großanlage finden konnten.

Zu Beginn des Krieges konnten wir daher über eine Fettfabrik verfügen, die bereits seit einigen Jahren in Betrieb war und praktisch ohne Kinderkrankheiten gearbeitet hat. Für den technischen Fett- und Waschmittelsektor war damit eine eigene Rohstoffgrundlage geschaffen. Gleichzeitig wurde dadurch eine wesentliche Besserstellung des Ernährungs-Sektors erreicht, da große Mengen natürlicher Fette, die früher auf dem technischen Sektor eingesetzt wurden, jetzt für die Ernährung freigemacht werden konnten.

Auch die Verarbeitung der technischen Fettsäuren war bereits in Friedenszeiten großtechnisch erprobt worden, so daß auf diesen Erfahrungen fußend die durch den Krieg bedingten Maßnahmen ohne Risiko getroffen werden konnten.

Der Gedanke, Fettsäure durch Oxydation von Kohlenwasserstoffen herzustellen, ist nicht neu. Die ersten Arbeiten auf diesem Gebiete wurden schon vor nahezu 100 Jahren ausgeführt. Es hat sich eine große Anzahl von Forschern bis zur heutigen Zeit mit diesem Problem beschäftigt, wobei die verschiedensten Kohlenwasserstoffe und die mannigfaltigsten Oxydationsmittel zur Anwendung kamen. Hofstädter muß das Verdienst zugesprochen werden, als Erster darauf hingewiesen zu haben, daß die Grenzkohlenwasserstoffe, die Paraffine, nicht so reaktionsträge sind, wie ihr Name besagt. Bei Umsetzung von Paraffin mit rauchender Salpetersäure konnte er in dem Reaktionsprodukt niedere Fettsäuren nachweisen. In der Folgezeit haben sich dann viele Chemiker mit dem Problem der Paraffin-Oxydation beschäftigt, wobei besonders die Namen Gill und Meusel, die Chromsäure als Oxydationsmittel verwendeten, Willigk, der mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure arbeitete, sowie Champion und Bellet zu nennen sind. Einen wesentlichen Fortschritt erreichten Bolley und Tuchschmidt, die Versuche ausführten, mit Luftsauerstoff das Paraffin in Fettsäure überzuführen. 1885 meldete E. Schaal sein grundlegendes Patent „Verfahren zur Oxydation von Petroleum und ähnlichen Kohlenwasserstoffen zu Säuren und zur Herstellung von Seifen und Estern dieser Säuren" an. Während des Weltkrieges wurde die Herstellung von synthetischer Fettsäure besonders akut, doch mußte Schaal vor dem Kriegsausschuß selber zugeben, daß seine Arbeiten nicht reif für eine technische Durchführung waren.

Der Weltkrieg gab der Forschung auf dem Fettsäuregebiet einen neuen Impuls. In dieser Zeit errichtete z. B. die Firma Fantho & Co. in Pardubitz eine kleinere technische Anlage, die auch gewisse Mengen Paraffin oxydierte. Aber diese Anlage wurde bald wieder stillgelegt, da sowohl die Qualität als auch die Ausbeute der hergestellten Produkte schlecht waren. Auch Harries, Kötzschau und Fonrobert legten

dem Kriegsausschuß ihre Arbeiten über die Oxydation von Braunkohlen-Teeröl vor. Die Versuche mußten aber als wirtschaftlich völlig untragbar bald wieder eingestellt werden. In der Folgezeit veröffentlichten dann Ubbelohde, Kelber, Franz Fischer, Gün, Löffl, Franck und viele andere ihre Arbeiten auf diesem Gebiet. Nun beginnt auch die große Folge der Patentanmeldungen der I. G. Farben-Industrie, die die Forschungen auf dem Fettsäuregebiet in großem Umfang aufgenommen hatte. Auch der Arbeiten von Zerner, Pflugk und Avenarius muß hier gedacht werden. Es wären Dutzende von Namen zu nennen, wollte man jedem, der auf diesem Gebiet nicht ohne Erfolg gearbeitet hat, gerecht werden. Eine große Anzahl von Patenten ist angemeldet worden, ohne daß es jedoch zu einer großtechnischen Auswertung dieser Arbeiten kam.

Alle diese Untersuchungen wurden mit natürlichem Ausgangsmaterial durchgeführt. Auch ich benutzte für meine Versuche anfangs Braunkohlen-Paraffin, Erdöl-Paraffin und verschiedene andere Kohlenwasserstoffe.

Ein glücklicher Umstand war es, daß zu dieser Zeit der Wirtschaftsbeauftragte des Führers, Herr Staatssekretär Keppler den Fachleuten ein neues Produkt zur Verfügung stellte. Zur Schließung der Lücke auf dem Treibstoffgebiet hatte Staatssekretär Keppler neben der Errichtung von Benzin-Anlagen nach dem I. G.-Verfahren auch die Erstellung von CO-Hydrieranlagen nach Fischer-Tropsch veranlaßt. In diesen Anlagen fiel neben Treibgas, Benzin, Dieselöl und hochmolekularen Paraffinen auch eine Fraktion an, die mit „Gatsch" bezeichnet wurde. Dieser Gatsch stellte ein damals lästiges Nebenprodukt dar, für das man noch keine Verwendung hatte. Schon bald stellte ich fest, daß ich in diesem Gatsch nach einer entsprechenden Fraktionierung das geeignetste Ausgangsmaterial für die Fettsäure-Oxydation in Händen hatte. Herr Staatssekretär Keppler sah sofort die große Bedeutung dieser Erkenntnis. Er beauftragte Prof. Wo. Ostwald, das neue Verfahren eingehend zu prüfen. Prof. Wo. Ostwald konnte durch eine klare und einfache Methodik den Wert und die Vorteile des neuen Verfahrens überzeugend nachweisen. Durch das Gutachten von Prof. Wo. Ostwald wurde die Ansicht von Staatssekretär Keppler in allen Punkten bestätigt, so daß dieser den Bau einer Großanlage mit allen Kräften vorantrieb.

Es zeigte sich, daß der Kohlenstoffkettenlänge des Ausgangsmaterials eine entscheidende Bedeutung zukommt. Die Oxydation nimmt nämlich nicht den Verlauf, wie es im ersten Augenblick erscheinen könnte, wenn man die Strukturformel eines Kohlenwasserstoffes mit der einer Fettsäure vergleicht. Es kann heute wohl als feststehend angesehen werden, daß die Oxydation nicht oder nur in verschwindendem Maße an der Methylgruppe des Grenzkohlenwasserstoffes stattfindet. Wenn auch die Oxydationsvorgänge bei der Herstellung synthetischer Fettsäure aus Kohlenwasserstoffen zu kompliziert sind, um sich eine endgültige Vorstellung von dem Verlauf der Oxydation machen zu können, steht es doch fest, daß die Oxydation über die Peroxyde verläuft. Sowohl der Nachweis von Peroxyden im Reaktionsprodukt als auch die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes selbst machen diese Theorie sehr wahrscheinlich.

Nach dieser Vorstellung lagert sich ein Sauerstoffmolekül an eine C—C-Bindung unter Bildung eines Dialkylperoxyds an, wobei das Molekül gesprengt wird. Neben der Möglichkeit, daß der Sauerstoff das Molekül primär nicht sprengt, sondern ein labiles Anlagerungsprodukt an das Paraffin-Molekül in Form eines Alkylhydroperoxyds bildet, kann man auch die Ansicht vertreten, daß unter Zuhilfenahme der Vorstellung von „aktiven Reaktionszentren" die erste Phase der Oxydation eine Dehydrierung unter Bildung von Olefinen darstellt, an die dann das Oxydationsmittel in an sich bekannter Weise weiter angreift. Das bedeutet aber, daß bei der Oxydation ein Abbau der Paraffinketten stattfindet. Je nach der Kettenlänge des Ausgangsprodukts kann man also zu Fettsäuren mit kurzen Kohlestoffketten gelangen. Da technisch die Fettsäuren C 10 bis C 20 am interessantesten und wertvollsten sind und das Ziel der Paraffin-Oxydation sein muß, möglichst diese Fettsäuren in größter Ausbeute zu erhalten, ist es notwendig, von einem Ausgangsmaterial mit einer derartigen Kettenlänge auszugehen, daß die erwähnten Fettsäuren als Oxydationsprodukt anfallen.

Diese grundlegende Erkenntnis macht es erforderlich, von vornherein die Kettenlänge des Ausgangsmaterials durch eine geeignete Fraktionierung festzulegen.

Sowohl die natürlich vorkommenden Kohlenwasserstoffe als auch die CO-Hydrierungsprodukte entsprechen dieser Forderung nicht. Es wurden daher umfangreiche Fraktionierungen des Ausgangsmaterials vorgenommen, um die optimalen Siedegrenzen des Ausgangsmaterials festzulegen. Auch in der technischen Großanlage gehen wir heute von einem CO-Hydrierungsprodukt aus, das innerhalb einer genau festgesetzten Siedegrenze destilliert. Neben den Fettsäuren befindet sich in dem Oxydat eine große Anzahl von anderen Oxydationsprodukten, wie Dikarbonsäuren, Ketosäuren, Oxysäuren, Alkoholen, Ke-

tonen, Aldehyden, Laktonen sowie Reaktionsprodukten, die durch Einwirkung dieser einzelnen Oxydationsprodukte aufeinander entstehen.

Bei den Oxydationsversuchen mußte bald festgestellt werden, daß es sich technisch kaum durchführen lassen würde, in einem Oxydationsgang den gesamten Gatsch zu oxydieren, so bestechend der Gedanke auch war; denn der Luftsauerstoff greift während der Reaktion ja nicht nur die Ausgangs-Kohlenwasserstoffe an, sondern ebenso die schon gebildeten Fettsäuren, ja diese sogar noch in einem erhöhten Maße, da sie viel oxydationsempfindlicher sind als die Kohlenwasserstoffe selbst. Um also die Bildung von an und für sich unerwünschten Oxysäuren möglichst zu verhindern, mußte die Reaktion nach einiger Zeit abgebrochen werden.

Wesentlich in dieser Hinsicht war auch die Auswahl des Katalysators. Es wurde ein Katalysator gefunden, der nicht nur die Reaktion beschleunigt, sondern sie auch lenkt, d. h. in unserem Falle, die Bildung von Oxysäuren zuungunsten der Fettsäuren weitestgehend verhindert. So ist es gelungen, das Ausgangsmaterial zu ungefähr $^1/_3$ zu oxydieren, ohne daß sich überhaupt praktisch unangenehm bemerkbar machende Mengen Oxysäuren bilden.

Eine weitere wesentliche Rolle bei der Oxydation spielt die Verteilung der Luft. Die Laboratoriumsversuche, die ergaben, daß sowohl die Ausnutzung der Luft als auch die Reaktionszeit sich nach der günstigen Seite hin entwickeln, wenn man die Luft in feiner Verteilung zur Anwendung bringt, haben sich auch nachher bei der großtechnischen Durchführung vollauf bestätigt.

Die synthetische Fettsäure wird in Witten in den Anlagen der Deutsche Fettsäure-Werke G. m. b. H. hergestellt. Diese Gesellschaft wurde im Jahre 1936, gemeinsam von den Firmen Henkel & Cie., Düsseldorf, und Märkische Seifen-Industrie, Witten, gegründet. Zuerst wurde in einem Gebäude der Märkischen Seifen-Industrie eine kleine Modellfabrik geschaffen, dann sehr bald mit der Errichtung einer Großanlage begonnen, die nach einer außerordentlich kurzen Bauzeit bereits im Frühjahr 1937 die Erzeugung aufnehmen und seitdem von Jahr zu Jahr steigern konnte. In der Folgezeit schlossen sich die Deutschen Fettsäure-Werke mit der I. G. Farben-Industrie, die Pionierarbeit auf dem Gebiet der synthetischen Fettsäure geleistet hat, zu einer Arbeitsgemeinschaft zusammen. Nach Kriegsbeginn wurden auch von den I. G. Farben Großanlagen zur Herstellung von synthetischer Fettsäure errichtet. Die Anlagen arbeiten nach folgendem Verfahren:

Der Gatsch mit dem bestimmten Siedeintervall wird aus den einzelnen CO-Hydrieranlagen in Kesselwagen oder Tankautos angeliefert und in einem Tank noch einmal durchmischt. Er wird dann durch Zentrifugieren von kleinen Verunreinigungen befreit, da sich diese erfahrungsgemäß nachteilig auf die Oxydationsführung auswirken können. Der Gatsch wird dann in die Oxydatoren gepumpt, in denen nach Zusatz des Katalysators die eigentliche Oxydation dadurch stattfindet, daß bei Temperaturen oberhalb des Siedepunktes des Wassers mit Hilfe von Kompressoren Luft hindurchgeleitet wird. Da die Reaktion exotherm verläuft, sind in die Oxydatoren außer den Heizschlangen zum Anfahren der Reaktion Kühlschlangen eingebaut, die eine genaue Einstellung der Temperatur während der Reaktion gewährleisten.

Mit der Abluft werden niedermolekulare Oxydationsprodukte mitgerissen, die heute schon einen wertvollen Rohstoff für die verschiedensten Zwecke darstellen. Sie werden in besonderen Kühlern kondensiert und bestehen zum Teil aus niedermolekularen Fettsäuren, zum anderen Teil aus Alkoholen, Aldehyden, Ketonen und niederen Kohlenwasserstoffen. Das Hauptprodukt im Oxydator, das Oxydat, wird zur Entfernung des Katalysators gewaschen und danach mit Alkalien verseift. Hierbei scheidet sich ein Teil des Unverseifbaren wieder ab, das erneut der Oxydation zugeführt wird. Den Rest des Unverseifbaren, der in der Seife emulgiert ist, kann man mit Lösungsmitteln extrahieren oder durch Ab-Destillation von der Seife trennen.

Die letzgenannte Aufarbeitung bietet so große Vorteile, daß nur nach diesem Verfahren gearbeitet wird. Bei dieser Arbeitsweise wird die Seife im Röhrenerhitzer unter Zusatz von Wasserdampf auf eine Temperatur erhitzt, die ausreicht, um nach der Entspannung die wasserfreie flüssige Seife von dem restlichen Unverseifbaren zu befreien. Auch dieses Unverseifbare wird wieder der Oxydation zugeführt. Diese Methode hat noch einen weiteren grundsätzlichen Vorteil:

Wie schon ausgeführt, enthalten die Oxydationsprodukte nicht nur Fettsäuren, sondern auch z. B. Ester, Laktone, Estolide usw. — Die Fettsäuren, die nach der Extraktionsmethode gewonnen werden, weisen noch eine verhältnismäßig große Esterzahl auf, eine Kennzahl, die auf das Vorhandensein der genannten Verbindungen hinweist. Mit einer normalen Verseifung läßt sich diese Esterzahl nicht beseitigen. Erst durch die Behandlung des Verseifungsproduktes bei höherer Temperatur, wie sie bei der Ab-Destillation angewandt wird, gelangt man zu einer Fettsäure, die weitestgehend frei von einer Esterzahl ist. Die Seife, die aus dem Entspannungsgefäß austritt und nur noch geringe un-

verseifbare Anteile enthält, wird mit Säure zersetzt. Man gewinnt eine „Rohfettsäure", die hellbraun gefärbt ist und ein Gemisch von Fettsäuren verschiedenster Kettenlänge darstellt.

Wenn auch eingangs ausgeführt wurde, daß man durch eine geeignete Vorfraktionierung des Ausgangsmaterials die Kettenlänge der Fettsäure weitgehend beeinflussen kann, so ist es doch nicht zu vermeiden, daß ein gewisser Prozentsatz niederer oder höherer Säuren entsteht. Dies geht schon aus dem Reaktionsmechanismus hervor.

Für die weitere technische Verwendung der Rohfettsäure wird diese einer Wasserdampfvakuumdestillation unterworfen, die es ermöglicht, die Fettsäure praktisch ohne Krackung in verschiedene Fraktionen zu zerlegen. Den Hauptanteil des Destillats bilden die Fettsäuren mit einer Kohlenstoffzahl von C 10 bis C 20. Sie entsprechen also den Fettsäuren, die man auch durch Verseifung der natürlichen Fette gewinnt. Sie unterscheiden sich von diesen aber grundsätzlich dadurch, daß sie auch Fettsäuren mit ungeraden Kohlenstoffketten enthalten. Diese synthetische Fettsäure-Fraktion kann durch Behandlung mit Alkalien in Seife von vorzüglicher Waschkraft übergeführt werden. Natürlich können die synthetischen Fettsäuren auch zu den entsprechenden Fettalkoholen reduziert werden.

Aber nicht nur für technische Zwecke sind die synthetischen Fettsäuren das geeignete Rohmaterial. Es hat sich herausgestellt, daß man durch Veresterung bestimmter Fraktionen mit Glyzerin außerordentlich wertvolle Speisefette herstellen kann.

Das Reichsgesundheitsamt hat nach tausenden von Versuchen, die unter der Leitung von Direktor Prof. Dr. Flössner durchgeführt wurden, den hohen Wert des synthetischen Speisefettes bestätigt, und es als erstes synthetisches Nahrungsmittel der Welt für die menschliche Ernährung freigegeben. Auf Anregung von Herrn Staatssekretär Keppler wurde die erste Großanlage zur Herstellung von Speisefett nach meinem Verfahren errichtet. Diese ist seit Jahren in Betrieb.

Seit einiger Zeit wird das Speisefett auch in emulgierter Form als „synthetische Butter" hergestellt. Es hat sich herausgestellt, daß das synthetische Speisefett wegen seiner Haltbarkeit den natürlichen Fetten überlegen ist, ebenso ist es für therapeutische Zwecke heute schon von besonders großer Bedeutung.

Neben dieser Hauptfraktion mit einer Kohlenstoffkette von C 10 bis C 20 fallen aber auch Säuren mit niederen und solche mit längeren Kohlenstoffketten an. Beide Körperklassen sind gleich interessant und können für die verschiedensten Zwecke eingesetzt werden. Die niedermolekularen Fettsäuren standen bisher der chemischen Industrie in praktisch verwendbaren Mengen nicht zur Verfügung. Erst die Fettsäure-Synthese gibt uns diese interessanten Fettsäuren, die immer mehr an Bedeutung gewinnen, in ausreichendem Maße an die Hand. Ähnlich verhält es sich bei dem Nachlauf und den sogenannten hochmolekularen Fettsäuren.

Ich glaube, ohne Übertreibung sagen zu können, daß die Fettsäure-Synthese unsere Erwartungen nicht nur erfüllt, sondern sogar bei weitem übertroffen hat. Durch sie erst ist uns eine Fülle interessanter Rohstoffe in die Hand gegeben worden, die noch ihrer restlosen Erschließung harren. Die Entwicklung der Fettsäure-Synthese hat die Tür in ein Neuland der Chemie eröffnet, in das bisher nur ein erster kleiner Schritt getan wurde. Genau so, wie seinerzeit der Steinkohlenteer der Chemie der zyklischen Verbindungen einen ungeahnten Aufschwung gab, hat die Kohlenoxyd-Hydrierung in Verbindung mit der Fettsäure-Synthese den entscheidenden Anstoß zu einer in ihrer Bedeutung noch nicht abzusehenden Entwicklung der aliphatischen Chemie gegeben.

Aus dem Zoologischen Institut Gießen.

Theodor Schwanns Gedanken zum molekularen Aufbau der Zelle.

Von W. J. Schmidt (Gießen). (Eingegangen am 26. Februar 1943)

> „Es ist ein wesentlicher Vorzug unseres Zeitalters, daß die einzelnen Disziplinen der Naturwissenschaften in eine innigere Vereinigung miteinander treten, und gerade dieser wechselseitigen Durchdringung und Ergänzung verdanken wir einen großen Teil der Fortschritte ...".
> Th. Schwann, 1839, Vorwort, S. III.

Im Jahre 1939 war ein Jahrhundert verflossen, seitdem Theodor Schwanns „Mikroskopische Untersuchungen über die Übereinstimmung in der Struktur und dem Wachsthum der Thiere und Pflanzen[1])" erschienen sind, darin die Lehre vom zelligen Aufbau des Tierkörpers in solcher Ausdehnung und Eindringlichkeit behandelt wurde, daß sie nunmehr bleibende Anerkennung fand, ja zu einem Grundpfeiler aller biologischen Forschung wurde. Solches Jubiläum gab in verschiedenen Ländern Veranlassung, des

[1]) Berlin 1839, Sandersche Buchhandlung (G. E. Reimer).

Bahnbrechers und seiner Vorläufer zu gedenken[2]), sich auf sein Werk zu besinnen, auf die Antriebe, die es der Wissenschaft gab, und die Wandlungen, die es erfuhr.

Dabei wurde aber Schwanns „Theorie der Zellen" (S. 220—257, a. a. O.) nur nebenher berücksichtigt. Er verstand darunter — im Unterschied von der „Zellenlehre" als dem allgemeinen Bildungsgesetz der Organismen — Erwägungen über die physikochemischen Ursachen der Zellenbildung. Die geringe Beachtung, welche diese Seite von Schwanns Werk in der Erinnerung an seine Leistung erfahren hat, hängt wohl einmal damit zusammen, daß Darlegungen über molekulares Geschehen damals notwendigerweise in sehr allgemeinem Rahmen sich bewegen mußten; vor allem aber war die „Theorie der Zellen" belastet mit Schwanns irrigen Vorstellungen von der Bildung neuer Zellen. Glaubte er doch (mit Schleiden), durch mannigfache Beobachtungen gesichert zu haben, daß Zellen aus einem formlosen Bildungsstoff, dem „Cytoblastem", durch eine Art Kristallisation entstünden: zuerst sollte sich ein kleines Körperchen (Kernkörperchen) ausscheiden, das durch Ansatz neuer Substanz zum Zellkern würde; darauf käme es zur Bildung der „Zellenmembran", indem eine auf dem Kern niedergeschlagene Lage sich davon abhöbe, eine „Zellenhöhle" umschließend. Da nun die spätere Zeit erkannt und zu einem unumstößlichen Satz erhoben hat, daß Zellen stets nur durch Teilung aus ihresgleichen entstehen, so konnte in dem hier umrissenen Bereich die „Theorie der Zellen" keine Fortsetzung erfahren, ja sie mußte verworfen werden. Trotzdem enthält sie manche wertvolle Gedanken, insbesondere über das, was wir heute den kolloiden Zustand der Zellen nennen würden, so daß es reizvoll ist, Schwanns Darlegungen einmal nachzugehen. Sie lassen erkennen, wie stark sein Verlangen war, eine Brücke zu schlagen von den Strukturen des Organismus, die das Mikroskop ihm enthüllte, zu den Bausteinen aller Materie.

In den folgenden Jahrzehnten traten derartige Bestrebungen unter der fast erdrückenden Fülle der Beobachtungen, die das verbesserte Mikroskop und ihm angepaßte hochentwickelte Untersuchungsverfahren erbrachten, zurück, wenn man von einzelnen Forschern, wie etwa C. von Nägeli (Micellarlehre) absieht. Erst die Neuzeit hat hier Wandel geschaffen: Mittel zur Erforschung des submikroskopischen Bereiches — wie Dunkelfeld, polarisationsoptische Analyse, Röntgenographie — wurden entwickelt, und unter bestimmendem Einfluß der Kolloidchemie ward den Biologen das Denken „in der Welt der vernachlässigten Dimensionen" (Wo. Ostwald) wieder geläufig. Durch die vereinte Arbeit zahlreicher Forscher ließ sich die Konstitution der wichtigsten Baustoffe des Organismus klären, ja konnten Aussagen über Gestalt, Größe und Bindungsmöglichkeiten ihrer Molekeln gemacht werden. Damit ist eine Grundlage geschaffen, die unvergleichlich mehr ins einzelne zu gehen gestattet, als es Schwann möglich war. Besonders bemerkenswert erscheint, daß von der technischen Faserforschung erbrachte Einsichten bei der Übertragung auf die allgemeinen Verhältnisse des Feinbaues von Zellen und Geweben als höchst fruchtbar sich erwiesen. So hat das von Schwann geforderte Zusammenwirken der verschiedenen Disziplinen gerade im Umkreis seiner „Theorie der Zellen" sich voll bewährt. —

Wenden wir uns nun zu Schwanns Darlegungen. Nachdem er hervorgehoben hat, daß eine Hypothese nie nachteilig ist, solange man sich der Gründe bewußt bleibt, auf der sie beruht, und solange Beobachtung und Raisonnement scharf geschieden werden, legt er ein Bekenntnis seiner philosophischen Grundhaltung ab: entgegen der „Lebenskraft", die Molekeln nach einer „Idee", zu einem bestimmten „Zweck" zusammenfügt, ist Schwann der Überzeugung, daß die Grundkräfte des Organismus die gleichen sind wie in der leblosen Natur. Wie diese wirken sie nach Gesetzen der Notwendigkeit, blind, ohne Rücksicht auf einen Zweck und sind ebenso mit der Existenz der Materie gegeben wie die physikalischen. Selbst wenn die bildenden Kräfte des Organismus in der leblosen Natur nicht vorkommen sollten, „weil diese oder jene bestimmte Kombination der Moleküle, wodurch die Kräfte zur Auswirkung kommen, in der anorganischen Natur sich nicht findet", so würden sie sich von den physikalischen und chemischen gar nicht wesentlich unterscheiden. Danach ist kein Zweifel, daß Schwann die Ursachen für die Entstehung der Organismen und insbesondere der Zellen in Eigenschaften von Molekeln zurückverlegt, die freilich geeigneter Umstände bedürfen, um zur Entfaltung zu kommen. Derartige Gedanken mögen Schwanns Zeitgenossen, da die „Lebenskraft" im biologischen Denken noch eine große Rolle spielte, revolutionär erschienen sein. In unseren Tagen überraschen sie nicht: das Reproduktionsvermögen von Proteinmolekeln nach autokatalytischer Art wird heute vielfach erwogen und damit ein Vorgang,

[2]) E. G. Conclin, Predecessors of Schleiden and Schwann, Amer. Naturalist **73**, 538—546 (1939); C. M. Goss, The historical background of Schwanns cell theory. Yale J. Biol. Med. **10**, 125—144 (1937); I. B. Luyet, The case against the cell theory, Science (N. Y.) **1941** I, 252—255; L. Aschoff, E. Küster, W. J. Schmidt, Hundert Jahre Zellforschung (Berlin 1938) (Protoplasma-Monographie **17**).

der bisher als ein den Organismus kennzeichnender Prozeß galt — nämlich das Assimilationsvermögen, die Wandlung fremden Materials zu körpereigenem — in die Sphäre der Molekularkräfte verlagert. Die unleugbare „Zweckmäßigkeit" der Organismen, die aber nach Schwann nur gradweise sich von jener der anorganischen Natur unterscheidet (als Beispiel einer solchen führt er die Regulation von Störungen in einem Planetensystem an, die durch einen Kometen hervorgerufen werden), sieht er in der Schöpfung der Materie mit ihren blinden Kräften durch ein vernünftiges Wesen. „Tritt aber die vernünftige Kraft nach der Schöpfung nur als erhaltend, nicht als unmittelbar thätig auf, so kann auf naturwissenschaftlichem Gebiete vollkommen von ihr abstrahirt werden." Hinsichtlich der „Zweckmäßigkeit" hat im Sinne mechanischer Naturauffassung erst später Charles Darwin das erlösende Wort von der „Anpassung" gesprochen.

Ensteht nun ein Organismus nach blindem Gesetz der Notwendigkeit durch Kräfte, die mit der Materie gegeben sind, so folgert Schwann weiter: „Da die Elementarstoffe in der organischen Natur von denen der anorganischen nicht verschieden sind, so kann der Grund der organischen Erscheinungen nur in einer anderen Kombination der Stoffe liegen, sei es in einer eigenthümlichen Verbindungsweise der Elementaratome zu Atomen zweiter Ordnung, sei es in der Zusammenfügung dieser zusammengesetzten Moleküle zu den einzelnen morphologischen Elementartheilen der Organismen oder zu einem ganzen Organismus." Schwann legt nun dar (so am Beispiel der Eizellen), daß jede Zelle ein selbständiges Leben führt; daher müssen die molekularen Vorgänge, auf denen das Leben beruht, in jeder Zelle sich abspielen; der ganze (vielzellige) Organismus aber besteht nur „durch die Wechselwirkung der einzelnen Elementartheile" (Zellen).

Bei der Zelle unterscheidet Schwann „plastische" Erscheinungen, die Zusammenfügung der Molekeln betreffend, und „metabolische" Erscheinungen, d. h. die chemischen Wandlungen, welche die Zelle und das umgebende Cytoblastem erfahren. Die plastischen Erscheinungen sollen auf einer „Anziehungskraft" beruhen, die entweder neue molekulare Schichten zum Ansatz bringt oder in eine bereits vorhandene Schicht weitere Molekeln einschaltet; es wird also appositionelles vom intussusceptionellem Wachstum geschieden. Intussusceptionelles Wachstum erfolgt durch Einbau von Molekeln, die den bereits vorhandenen analog sind, appositionelles dadurch, daß die Zelle Stoffe im Cytoblastem chemisch wandelt (ähnlich wie die Hefezellen ihr Substrat bei der Gärung verändern) und sie dann anfügt.

Die anziehenden Kräfte der Zelle denkt sich Schwann vorwiegend in ihrer Oberfläche („Zellenmembran") wirksam, und er spricht die Vermutung aus, „daß eine bestimmte Lage der Axen der die Zellenmembran zusammensetzenden Atome eine wesentliche Rolle" hierbei spielt. Damit tritt wohl zum ersten Male im Schrifttum der Gedanke auf, daß die Zelloberfläche ein geregeltes molekulares Mosaik besitzt, dessen chemische Art und feinbauliche Beschaffenheit darüber entscheidet, welche Stoffe in die Zelle aufgenommen werden können, Vorstellungen, die in den Membrantheorien von Overton, Ruhland, Collander u. a. wiederkehren. Ja, es klingt schon bei Schwann der Gedanke einer Organ- und Zellspezifität (E. Abderhalden) an, wenn er mehrfach betont, daß Zellen verschiedener Art jeweils bestimmte Bestandteile dem Blut entnehmen.

Zur Erläuterung der plastischen und metabolischen Kräfte der Zelle zieht Schwann die Kristalle zum Vergleich heran: zwar unterscheiden sie sich von der Zelle wesentlich durch Form, Struktur und Wachstum (das nur appositionell erfolgt). Aber diese Unterschiede hängen nach Schwann damit zusammen, daß die organischen Stoffe und insbesondere alle Teile der Zelle imbibitionsfähig sind: sie „besitzen die Fähigkeit, mit Wasser durchdrungen zu werden, und zwar in der Art, daß dies nicht etwa in die Zwischenräume zwischen die Elementargebilde" (Zellen) „des Körpers, sondern in die einfachen strukturlosen Gebilde, z. B. in die Zellenmembranen usw. eindringt, und zwar so, daß sie eine gleichartige Mischung bilden und keine Theilchen des organischen Stoffes und keine mit Wasser gefüllten Zwischenräume zu sehen sind. Das Wasser befindet sich in den imbibirten organischen Stoffen, wie es in einer Auflösung vorhanden ist, und so verschieden eine Auflösung von den Erscheinungen der Kapillarität ist, so verschieden ist auch die Imbibitionsfähigkeit von der Kapillarität. Wenn Wasser durch eine Schichte gelatinirten Leims durchdringt, so ist an Poren im gröberen Sinne gar nicht zu denken, und ebenso verhalten sich alle imbibitionsfähigen Stoffe. Sie besitzen dadurch eine Doppelnatur; sie haben eine bestimmte Form wie die festen Körper, auf der andern Seite sind sie aber auch für alles Aufgelöste durchdringlich, wie die Flüssigkeiten ... In der That findet sich nichts, was man Krystall nennt, aus imbibitionsfähiger Substanz zusammengesetzt, und selbst von den organischen Körpern krystallisiren nur diejenigen, welche nicht imbibitionsfähig sind, z. B. Fett, Zucker, Weinsteinsäure usw. Die imbibitionsfähigen Körper krystalisiren daher gar nicht, oder unter einer Form, die von den Krystallen so verschieden ist, daß

man sie als Krystalle nicht erkennt." Wenn auch verschiedene Einzelheiten dieser Darlegungen durch Erkenntnisse der späteren Zeit (die z. B. imbibitionsfähige Kristalle kennen lehrte) überholt wurden, so bleibt doch erstaunlich, mit welcher Klarheit Schwann das Wesen der Imbibition als einer Einlagerung des Wassers in submikroskopische Räume erfaßt hat.

Zur Erläuterung der metabolischen Fähigkeiten der Zellen lenkt Schwann die Aufmerksamkeit auf das bekannte Platinpräparat, das Alkohol in Essigsäure umwandelt, also auf einen Katalysator im heutigen Sinne; und das Wahlvermögen der einzelnen Zellen für bestimmte Stoffe vergleicht er mit dem Wachstum eines Salpeterkristalls, der aus einer Lösung von Salpeter- und Glaubersalz nur die Molekeln des ersten Stoffes an sich zieht.

Insgesamt kommt Schwann zu dem Schluß, daß die Gesetze, nach denen die Molekeln sich in der Zelle zusammenfügen, „soviel sich nach den unvollständig bekannten Gesetzen der Krystallisation im voraus darüber wahrscheinlich machen läßt, dieselben sind, wie die, wonach imbibitionsfähige Substanzen krystallisiren würden: Nun bestehn in der That die Zellen nur aus imbibitionsfähiger Substanz; sollte man deshalb nicht zur Aufstellung des Satzes berechtigt sein, daß die Bildung der Elementartheile der Organismen nichts als eine Krystallisation imbibitionsfähiger Substanz, der Organismus nichts als ein Aggregat solcher imbibitionsfähiger Krystalle ist?"

Im vorstehenden wurde die nähere Bezugnahme Schwanns auf die Entstehung der Zellen aus dem Cytoblastem (s. o.) unterdrückt; so tritt besser hervor, was an seinen molekular-theoretischen Deutungen von allgemeinem Interesse ist. Freilich hat erst die Neuzeit nach dem Vorgang von v. Nägeli den richtigen Weg für das Verständnis der Kristallisation imbibitionsfähiger Substanzen gewiesen: sie kristallisieren (in der Regel) nur in submikroskopischen Bereichen.

Schließlich muß betont werden, daß Schwann den Vergleich zwischen Zellen und Kristallen mit aller Vorsicht gezogen hat; so sagt er im Schlußsatz seines Werkes: „... selbst wenn man im Prinzip keinen Zusammenhang zwischen Krystallisation und Wachsthum annimmt, hat diese Ansicht den Vortheil, daß man sich eine bestimmte Vorstellung von den organischen Prozessen machen kann, was immer notwendig ist, wenn man planmäßig neue Versuche anstellen, d. h. eine mit den bekannten Erscheinungen harmonirende Vorstellungsweise durch Hervorrufen neuer Erscheinungen prüfen will."

* * *

Möge Meister Wolfgang Ostwald, der, von der Biologie ausgehend, der Erforschung der Metastrukturen in Experiment und gedanklicher Durchdringung einen großen Teil seiner Lebensarbeit gewidmet, und wie kaum ein zweiter in der Kolloid-Gesellschaft und -Zeitschrift sich für die Zusammenarbeit der verschiedensten Disziplinen höchst erfolgreich eingesetzt hat, die vorstehende bescheidene Gabe zu seinem 60. Geburtstage als ein Zeichen freundschaftlicher Gesinnung entgegennehmen.

Aus dem Agrikulturchemischen Institut der Eidgen. Technischen Hochschule Zürich, Schweiz.

Die Filtrationsverlagerungen hochdisperser Verwitterungs- und Humifizierungsprodukte im Profil der mäßig entwickelten Braunerde.

Von H. Pallmann, E. Frei und H. Hamdi (Zürich, Schweiz).

(Eingegangen am 27. März 1943)

A. Begriffsbildung.

I. Bodenbildung.

Die Bodenbildung besteht im vielfältigen Zusammenwirken folgender Vorgänge:

a) Gesteinsverwitterung. Das massige Gestein wird mechanisch zerteilt. An den Oberflächen der physikalisch zertrümmerten Verwitterungsprodukte greifen die chemischen Verwitterungsreaktionen an: die Gesteinsmineralien werden gesprengt, chemisch umgeformt: es entstehen die polydispersen, verschiedenförmigen und chemisch mannigfaltigen Verwitterungsprodukte amorphen oder kristallinen, meist lockeren Feinbaues.

b) Humusbildung. Durch Zerfall, Zersetzung und Humifizierung der im und auf dem Verwitterungsprofil vorhandenen Tier- und Pflanzenreste entsteht der bodeneigene, in der äußeren Zerteilung und Form variable, aber stets oberflächenreiche Humus.

Mit den anorganischen Verwitterungsprodukten geht er Sorptionsbindungen verschiedener Festigkeit ein, oder bildet mit ihnen ein physikalisches Gemenge.

c) Verlagerung. Die Bodenbildung verläuft in einem sog. offenen System. Die Verwitterungs- und Humifizierungsprodukte werden aus dem Profil ausgelaugt, oder sie wandern in das Profil ein. Die chemisch mannigfaltigen, polydispersen und verschiedenförmigen Bodenkomponenten verlagern sich im und auf dem Bodenprofil.

Diese drei Vorgangsgruppen wirken nebeneinander, sie beeinflussen sich gegenseitig. Erst ihr Zusammenwirken macht die eigentliche Bodenbildung aus, die durch das Klima, durch die Hydrologie des Standortes, durch das Muttergestein und die Vegetation gesteuert wird. Das Gewicht der drei unterschiedenen bodenbildenden Vorgänge wechselt mit dem jeweiligen Bodentypus und dessen Entwicklungsstadium.

II. Die verschiedenen Verlagerungsarten.

Zahlreich sind die Verlagerungsmöglichkeiten des Bodenmaterials in und auf dem Verwitterungsprofil. Schematisierend lassen sich folgende drei Verlagerungsarten unterscheiden:

a) Mechanische Bodenschichtenverlagerung (B.S.V.). Das Verlagerungsmaterial wird vom Ursprungsprofil entfernt, oder bildet eine Aufschüttungsschicht fern seines Ursprunges.

1. Totale mechanische B.S.V. durch Wind, Wasser, Eis, Kriechschutt.

Abtragung oder Aufschüttung ganzer Bodenschichten durch bewegte Luft, fließendes Wasser, vorrückendes Eis oder kriechenden, rutschenden Schutt.

Amputierte oder aufgeschüttete Profile ändern ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften. [Verhinderung der Bodenreifung durch Amputation der Oberhorizonte, Zuwachs der Gründigkeit bei Aufschüttungsböden. Besonders häufig in Berg- und Gebirgsregionen.]

2. Auslesende mechanische B.S.V. durch Wind und Wasser. Ausblasen oder Ausschwemmen der mineralischen Feinerde bzw. des lockeren Humusmateriales. Bildung sog. sekundärer Rohböden in gelichteten Bergwäldern, sekundärer Sandböden in USA., wandernder Dünenböden in den Küstengebieten, häufiger Erosionsböden der europäischen Ackergebiete.

b) Mechanische Bodenschichtenmischung (B.M.). Sie erfolgt im Bodenprofil selbst und wirkt z. B. unter humiden Klimaten der Reifung und Degradation der Bodentypen entgegen. Sie verzögert die Auslaugung und Versauerung des Bodens durch die ständige Hebung tieferer, an basischen Kationen besser gesättigten Bodenmassen. Sie beeinflußt das Wasser- und Gasregime, die Bodenthermik und fördert in vielen Fällen die Umwandlung der Humusbildner in stabilere Humusstoffe und Humus-Mineralkomplexe.

1. Totale mechanische B.M., z. B. durch die Bodenbearbeitung. Bodenskelett und Feinerde werden von der Verlagerung erfaßt.

2. Auslesende mechanische B.M. durch wühlende Bodentiere. Die Feinerde wird vorzugsweise verlagert, das Skelett wird von der aktiven Verlagerung nicht erfaßt, sondern macht höchstens einen passiven Platzwechsel mit.

c) Filtrationsverlagerung (F.V.). Für das Zustandekommen der sog. Klimabodentypen und deren Varianten ist unter den drei erwähnten Verlagerungsarten die sog. Filtrationsverlagerung die wichtigste. Ihr Studium ist vornehmlich dem Kolloidchemiker vorbehalten, der in Gemeinschaftsarbeit mit dem Röntgenologen die Wanderphasen bestimmt und deren Peptisation und Koagulation im Verwitterungsprofil untersucht.

Im folgenden Abschnitt III wird diese Filtrationsverlagerung besonders erörtert.

III. Die Filtrationsverlagerung.

Die Filtrationsverlagerung hochdisperser Verwitterungs- und Humifizierungsprodukte (Ångströmdisperse Ionen und Molekel, Kolloide usw.) setzt ein für diese Wanderphasen durchlässiges Bodenfilter voraus. Die Filtrationsverlagerung ist stets an die Gegenwart flüssigen Wassers gebunden.

a) Systematik. Man unterscheidet vorteilhaft folgende Arten der Filtrationsverlagerung:

1. Aktive, allseitig gerichtete Filtrationsverlagerung (A.F.V.). „Die Wanderphase bewegt sich selbst im Bodenfilter."

α) A.F.V. ångströmdisperser Wanderphasen (Ionen, Molekel).

*) Diffusion bzw. Platzwechsel der Gegenionen (Schwarmionen) an den inneren und äußeren Grenzflächen ruhender Bodenteilchen: z. B. Nachlieferung basischer Kationen aus den innenzugänglichen Bezirken der Umtauschkörper an die Außenoberflächen, im Umtausch gegen H-Ionen. Diffusion der Koagulatorionen (Ca, Mg usw.) von den Grenzflächen des Bodenfilterkörpers auf die daran haftenden ehemaligen Wanderphasen im Umtausch gegen H-, Na- oder K-Ionen.

**) Diffusion der Ionen und Molekel in stagnierender oder bewegter Bodenlösung: z. B. Diffusion von Nitrationen aus mikrobiell aktiver Humusschicht in mineralische Wurzelhorizonte. Diffusion von Gerbstoffen aus Humifizierungsschicht in Mineralerde. Diffusion gelöster Salze zu Pflanzenwurzeln usw.

β) A.F.V. kolloid- und mitteldisperser Wanderphasen (Humusstoffe, Humussäuren, Sesquioxyde, Kieselsäure, R_2O_3—SiO_2-Komplexe, R_2O_3—SiO_2-Humuskomplexe, Tone usw.).

*) Diffusion kolloider Wanderphasen an Grenzflächen der Innen- und Außendispersitäten der Bodenteilchen: z. B. Diffusion von Sesquioxydultramikronen in SiO_2-Gelen usw.

**) Diffusion kolloider Wanderphasen in stagnierender oder langsam zirkulierender Bodenlösung: z. B. Diffusion der Eisen—Gerbstoff-

Komplexe bei der Marmorierung saurer, wechselfeuchter Böden (vgl. Tabelle XIV).

2. Passive, allseitig oder einseitig gerichtete Filtrationsverlagerung (P.F.V.). „Die Wanderphase wird bewegt."

α) P.F.V. ångströmdisperser Wanderphasen mit der zirkulierenden Bodenlösung: z. B. Versickerung, seitliche Verschiebung oder Hub im Verdunstungsstrom. Auslaugung humider Böden, Anreicherung löslicher Salze im Oberteil arider Bodenprofile.

β) P.F.V. kolloid- und mitteldisperser Wanderphasen (vgl. sub 1β). Meist einseitig gerichtete P.F.V. mit zirkulierender Bodenlösung: z. B. Tonverlagerung im Profil mäßig entwickelter Braunerden (vgl. Tabelle XI). Tonverlagerung in podsoligen Braunerden (vgl. Tabelle XII). Sesquioxyd-Humusverlagerung bei Podsolierung (vgl. Tabelle XIII). Sesquioxyd-SiO_2-Verlagerung in lateritischen Böden und in Terra rossa

b) Die dispersoidchemischen Voraussetzungen der Filtrationsverlagerungen.

1. Jede im Verwitterungsprofil ablaufende Filtrationsverlagerung ist an die Gegenwart flüssigen Wassers gebunden (Adsorptions-, Okklusions- und frei bewegliches Wasser).

2. Die Wanderphase muß feiner dispers als das Bodenfilter sein.

α) Das Filter. Das Primärgefüge des Bodens ist durch die Körnigkeit der Bodenteilchen gegeben. Bei vollkommener „Einzelkornzerteilung" ist die Filterdurchlässigkeit fast ausschließlich durch dieses Primärgefüge bestimmt.

Feinkörnige Bodenfilter hemmen unter vergleichbaren Verhältnissen die F.V. Es finden sich z. B. gestauchte Podsolprofile mit schärfster Horizontausbildung auf sauren, dichtgelagerten Moränenlehmen, dagegen tiefgründige Podsolprofile mit unscharfer Horizontabgrenzung auf grobsandigem, saurem Verrucanodetritus. In grobsandigen Bodenfiltern gehen die Verlagerungsprozesse rascher: z. B. Beschleunigung der Versauerung und Intensivierung der Tonverschlämmung auf durchlässigen Schotterböden. Oft gehen die Wanderphasen an das Hang- oder Grundwasser verloren.

Äußerst feindisperse Bodenfilter — wie sie bei tonreichen Böden vorkommen — wirken meist nicht nur durch die engen Poren filtrationshemmend. An den großen Oberflächen können die Wanderphasen durch zahlreiche Wechselreaktionen sorbiert und immobilisiert werden. Relativ geringfügige Mengen verlagerter Wanderphasen vermögen das feindisperse Filter wirksam zu verstopfen. Die ehemalige Wanderphase wird selbst Filterbestandteil.

Das Gefüge des Bodenfilters ist unter vergleichbaren Bedingungen um so dichter, je höher dispers und je heterodisperser die Filterbausteine sind. Bei gegebener Körnung kann das Filter verschieden dicht gepackt sein. Es kann ein lockeres oder aber ein dichtes Sekundärgefüge besitzen.

Krümelung, mechanische Schichtenmischung (Bodenbearbeitung, zoogene Durchwühlung) und partielle Entquellung des Bodens bedingen meist eine Lockerung des Sekundärgefüges, während Dispergierung, Verquellung und Verschlämmung zu einer Abdichtung führen.

Die Beständigkeit des Sekundärgefüges hängt weitgehend von der gegenseitigen Bindungsart der Bodenteilchen ab. Bei nur loser physikalischer Teilchenverkupplung sind die eventuell lockeren Sekundärgefüge der Bodenfilter unbeständig. Unter vergleichbaren Bedingungen wächst die Beständigkeit mit steigender Festigkeit der gegenseitigen Verbindung der zum Aggregat zusammengetretenen Bodenteilchen.

Nachstehende Tabelle I vermittelt einen Überblick über einige mögliche Bindungsarten.

Tabelle I. Verkuppelung bzw. Bindung der Bodenteilchen zu Aggregaten.

Physikalische Verkuppelung ←——— ——— ———

bei den im Verwitterungsprofil vorkommenden Wanderphasen mit der Konzentration ihrer ionogenen Oberflächenorte und mit der Hydrophilie der Grenzflächen (= Summe der ionogenen und nichtionogenen Grenzflächenorte) gesteigert. Das wenig veränderte Lignin schwach humifizierter Pflanzenreste besitzt z. B. wenig ionogene Oberflächenorte, es ist zudem nur schwach hydratisiert: seine Dispergierungsbereitschaft ist daher klein; die oxydierten Lignine (Ligno-Huminsäuren) erhalten durch den Zuwachs an hydrophilen, dissoziierbaren Karboxylgruppen eine beträchtliche Steigerung ihrer Peptisationsbereitschaft.

Bei der Diskussion der Filtrationsverlagerung unterscheidet man vorteilhaft zwischen den eigentlichen betrachteten Wanderphasen und ihren, den hochdispersen Zustand erhaltenden Stabilisatoren. Der Stabilisator kann ångströmdispers sein:

*) niedrigwertige, hydratisierte Gegenionen z. B. bei Tonen, Kieselsäure, Humusstoffen usw.

**) hydrophile, ionogene Molekel z. B. Gerbstoffe, die in saurer Lösung das Eisenhydroxyd komplex schützen.

In zahlreichen Fällen ist der Stabilisator selbst kolloiddispers, er macht nur einen relativ kleinen Massenanteil der gesamten Wanderphase aus und wird in diesem Fall als Schutzkolloid bezeichnet. So schützen z. B. relativ kleine Mengen hochdisperser Humusstoffe größere Mengen kolloider Sesquioxyde bei der Bildung der Eisenpodsole; geringe Mengen kolloider Kieselsäure bzw. kieselsäurereicher SiO_2—R_2O_3-Teilchen schützen größere Tonteilchen in den karbonathaltigen unentwickelten Braunerden.

Azidoide Wanderphasen, wie Tone, Humusstoffe, Kieselsäuren, kieselsäurereiche SiO_2—R_2O_3-Komplexe usw., werden bei hinreichender Solverdünnung durch niedrigwertige, stark hydratisierte Kationen und durch Hydroxylionen dispergiert und stabilisiert. In elektrolytarmen Bodenlösungen vermag bei genügender Solverdünnung bereits das H-Ion der Umtauschgarnituren (Gegenion) solche Azidoide hochdispers zu halten.

Basoide Wanderphasen, wie $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, sesquioxydreiche R_2O_3—SiO_2-Komplexe, Proteine und proteinreiche Humusteilchen werden vornehmlich durch Wasserstoffionen dispergiert und stabilisiert. Niedrigwertige Anionen stärkerer Hydratation vermögen bei hinreichender Solverdünnung diese Basoide ebenfalls zu dispergieren.

Die Stabilisierungs- bzw. Koagulationsbedingungen sind im Einzelfall sehr kompliziert. So zeigt die Burtonsche Regel beispielsweise eine solche Komplizierung durch die Feststellung, daß mit steigender Solkonzentration die Flockungswerte einwertiger Ionen abnehmen (das System wird koagulationsempfindlicher), daß die Flockungswerte mehrwertiger Ionen mit steigender Solkonzentration zunehmen (das System wird koagulations-unempfindlicher); bei zweiwertigen Ionen besteht eine geringere Abhängigkeit der Flockungswerte von der Solkonzentration. Diese komplizierenden Einflüsse sind besonders im Gebiete größerer Solverdünnungen ausgeprägt. Diese Regeln sollten bei künftigen Untersuchungen über die Filtrationsverlagerungen und Anreicherungen der Wanderphasen genauer untersucht werden. In zahlreichen Eluvialhorizonten der Böden dürften sehr verdünnte Solkonzentrationen vorkommen, in den Anreicherungshorizonten werden vielerorts dagegen hohe Solkonzentrationen vorherrschen.

3. Die Wanderphasen und deren Stabilisatoren dürfen mit den Grenzflächen des Bodenfilters keine schwerlöslichen Verbindungen oder Sorptionskomplexe bilden.

Aus sauren Oberhorizonten tiefenwärts verlagerte Tone schlagen sich z. B. in den tieferen Horizonten größerer Erdalkaliionen-Sättigung an den Filterkörnern nieder. Sie nehmen im Kontakt durch Ionenumtausch selbst Erdalkalionen in ihre Adsorptionsgarnituren auf und binden ihrerseits wieder neue einwandernde Wanderphasen an sich.

Solche Wechselreaktionen führen zu einer Immobilisierung der Wanderphasen und schließlich zur Bildung ausgesprochener Anreicherungshorizonte.

B. Die Tonverlagerung in mäßig entwickelten Braunerden auf Nieder- und Hochterrassenschottern.

Auf den Nieder- und Hochterrassenschottern des Schweizerischen Mittellandes zeigen sich morphologisch auffällige Varianten der mäßig entwickelten (unreifen) Braunerde. Im karbonathaltigen, hochgesättigten und alkalisch reagierenden Profil sticht unter dem graubraunen Mullhorizont bA_1 ein rostrot gefärbter und verdichteter bB_T-Horizont hervor. Diese Böden werden nach H. Hofer[1]) im Rafzerfeld als Rotkies oder Rohpolis bezeichnet. Die morphologische Profilbetrachtung läßt auf eine stärkere Sesquioxyd- und Tonverlagerung schließen. Diese Verlagerung ist theoretisch interessant, da die hohe Koagulatorkonzentration der Bodenlösung (Ca und Mg) und die alkalische Reaktion besondere Stabilisatoren für die Wanderphasen voraussetzen.

[1]) H. Hofer, Mitt. Geogr.-Ethnogr. Ges. Zürich 40, 31 (1939/41).

Es werden im nachstehenden die Analysen analoger Profile aus Eglisau und Kempttal (Rossberg) diskutiert. Beide Stationen liegen im Kanton Zürich, sie sind durch das feuchttemperierte Laubwaldklima gekennzeichnet.

a) Die Tonverlagerung nach bB. In den neutral bis alkalisch reagierenden und karbonathaltigen Profilen sind die Tonfraktionen auffallend stark verlagert und in eigentlichen Tonanreicherungshorizonten bB_T angereichert.

Tabelle II. Profil Eglisau: p_H-Werte und Körnung der Feinerde in den verschiedenen Bodenhorizonten.

Tiefe in cm	p_H-Wert	Kornfraktionen der Feinerde 2,00–0,05 mm ⌀ Proz.	0,05–0,002 mm ⌀ Proz.	< 0,002 mm ⌀ Proz.
0—5	7,4	42,7	34,3	23,0
5—10	7,0	48,9	30,1	21,0
16—24	7,0	24,2	43,8	32,0
30—38	**6,5**	**10,0**	**48,6**	**41,4**
55—65	7,0	45,4	36,6	18,0
80—90	7,4	56,1	29,3	14,6
110—120	7,4	59,4	27,5	13,1

Tabelle III. Profil Rossberg: p_H-Werte und Körnung der Feinerde in den verschiedenen Bodenhorizonten.

Tiefe in cm	p_H-Wert	Kornfraktionen der Feinerde 2,00–0,05 mm ⌀ Proz.	0,05–0,002 mm ⌀ Proz.	< 0,002 mm ⌀ Proz.
0—10	7,8	68,0	10,9	21,1
15—25	7,5	60,6	15,3	24,1
40—50	**7,4**	**30,3**	**28,7**	**41,0**
60—70	7,3	35,5	25,9	38,6
100—110	8,1	64,0	19,1	16,9
150—160	8,3	78,0	10,9	11,1

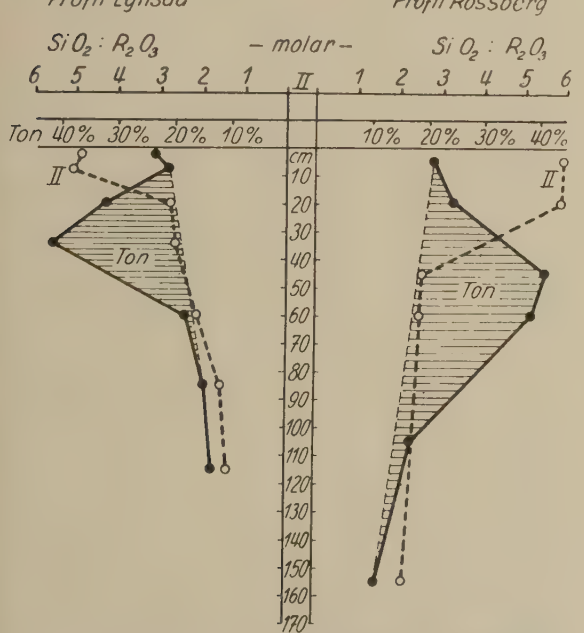


Fig. 1. Verlagerung der Tone (Fraktion < 0,002 mm Durchmesser) im Bodenprofil. $SiO_2 : R_2O_3$-Quotienten der Tone.

b) Die Molekularquotienten der Tone im Profil. Die Tonfraktionen der verschiedenen Bodenhorizonte unterscheiden sich sowohl in den $SiO_2 : R_2O_3$- als auch in den $Fe_2O_3 : SiO_2$-Quotienten.

Bei beiden Profilen sind die Tone in der Mullschicht bA_1 am kieselsäurereichsten, die $SiO_2 : R_2O_3$-Werte nehmen nach dem Profiluntergrund stetig ab. Auch in der Anreicherungszone bB_T ist keine Ausnahme von dieser Regel zu bemerken.

Die Tone zeigen im $Fe_2O_3 : SiO_2$-Verhältnis ein anderes Verhalten. Sie sind im Anreicherungshorizont deutlich eisenoxydreicher als im Ober- und Unterteil des Profils.

Es resultiert hieraus eine eigentliche Anreicherung an Fe_2O_3 in bB_T, wobei es aber wahrscheinlich ist, daß Fe_2O_3 im Komplex mit SiO_2 verlagert wurde (vgl. weiter unten).

Tabelle IV. Die Tonfraktion (> 0,002 mm ⌀) und deren Molekular-Quotienten in den verschiedenen Bodenhorizonten.

Tiefe in cm	Tongehalt in Proz.	$SiO_2 : R_2O_3$ molar	$Fe_2O_3 : SiO_2$ molar
	Profil Eglisau		
0—5	23,0	4,86	0,072
5—10	21,0	5,09	0,084
16—24	32,0	2,77	0,148
30—38	**41,4**	**2,64**	**0,162**
55—65	18,0	2,11	0,119
80—90	14,6	1,57	0,129
110—120	13,1	1,39	0,091
	Profil Rossberg		
0—10	21,0	5,89	0,082
15—25	24,1	5,81	0,094
40—50	**41,0**	**2,52**	**0,162**
60—70	**38,6**	**2,46**	**0,176**
100—110	17,0		0,112
150—160	11,1	2,12	0,051

c) Die röntgenographischen Befunde. Die röntgenographische Analyse der Tone (< 0,002 mm ⌀) ergibt nach Prof. Dr. E. Brandenberger[2]) vom mineralogisch-petrographischen Institut der E.T.H. (Prof. Dr. P. Niggli) folgenden Befund:

„Alle Aufnahmen wurden mit Eisenstrahlung (Fe: $\lambda = 1{,}9324$ Å) aufgenommen mit Ausnahme der Probe Rossberg 60 cm, bei der mit Cr-Strahlung gearbeitet wurde (Cr: $\lambda = 2{,}2852$ Å).

1. Allgemein weisen die auftretenden Kristall-Interferenzen als Ganzes durchweg mäßige Intensität auf; es folgt daraus, daß sich offensichtlich

[2]) Herrn Prof. Dr. Brandenberger sind wir für die Mithilfe zu großem Dank verpflichtet.

kristalline Anteile am Aufbau der untersuchten Fraktionen nicht allein beteiligen, sondern daneben ein echt amorpher Anteil in wesentlicher Menge, teilweise sogar als überwiegender Bestandteil der Fraktion vorhanden sein muß.

2. Alle aufgenommenen Röntgendiagramme lassen das Interferenzen-System von Quarz erkennen. Über dessen Intensität und damit den Quarzgehalt der einzelnen Fraktionen ergibt sich folgende Reihenfolge abnehmenden Quarzgehaltes:

Profil Rossberg: Tiefe 60 cm, Tiefe 0—15 cm gleich wie Tiefe 15—25 cm, Tiefe 40 cm;

Profil Eglisau: Tiefe 0—25 cm, Tiefe 40 cm, Tiefe 60 cm, Tiefe 120 cm, Tiefe 100 cm.

Der Quarzgehalt ist allgemein in den Fraktionen Eglisau höher als in den Fraktionen Rossberg.

3. Mit Ausnahme der Fraktionen Eglisau, Tiefe 40 cm und Tiefe 100 cm, sind bei allen Fraktionen neben den Quarz-Interferenzen lediglich sehr wenige und zudem sehr schwache Linien (mit geringerer Intensität als die ohnehin schon schwachen Quarz-Interferenzen) vorhanden. Eine sichere Bestimmung der damit nachgewiesenen weiteren, wohl durchweg untergeordneten Kristallarten läßt sich auf Grund dieser wenigen und zudem durchweg schwachen Interferenzen nicht durchführen.

4. In den Fraktionen Eglisau, Tiefe 40 cm und Tiefe 100 cm, sind Linien mit stärkerer Intensität vorhanden, die auf weitere Kristallarten hinweisen, so vor allem im Falle der Probe Tiefe 100 cm. Der mikroskopische Befund weist auf Limonit oder Hämatit; indessen stimmen die beobachteten Röntgeninterferenzen weder mit denjenigen des Limonits noch mit jenen des Hämatits überein."

Es handelte sich bei diesen jungen Profilen daher vorwiegend um komplexe SiO_2—R_2O_3-Gele amorphen Feinbaus. Dieser Befund erscheint wichtig, da sich in letzter Zeit die Ansicht stets verstärkte, daß die meisten Tonsubstanzen der Böden kristalline Struktur besäßen.

d) Die oxalatdispergierbaren Gele im Profil. Nach der Methode von O. Tamm[3]) wurden die oxalatlöslichen Tonfraktionen ermittelt. In Oxalatlösung von p_H 4,4 sind nur die dispergierungsbereiten Gele amorphen Feinbaus löslich, die bei den vorliegenden Profilen wohl als sog. Allophan-Tonhaut die eigentlichen Tone umhüllen.

Die oxalatlöslichen, durch Ultrafilter (Cellafilter) durchgehenden Tonkomponenten finden sich in allen Horizonten in annähernd gleicher Menge. Dieser Befund steht in quantitativer Übereinstimmung mit den Feststellungen von K. Lundblad[4]) an schwedischen Braunerden.

Eine Anreicherung dieser dispergierbaren Allophantone ist im bB-Horizont nicht zu beobachten. Der prozentuale Anteil dieser oxalatdispergierbaren Hüllen je Gewichtseinheit der gesamten Tonfraktion (< 0,002 mm ⌀) ist in bB_T im deutlichen Minimum.

Tabelle V. Profil Eglisau: Ton-(<0,002 mm ⌀)Gehalt und oxalatdispergierbare Gele der Bodenhorizonte.

Tiefe in cm	Tongehalt < 0,002 mm ⌀ Proz.	Oxalatdispergierbare Gele Proz.	Proz. oxalatdispergierbare Gele in der Tonfraktion
0—5	23,0	0,93	4,05
5—10	21,0	1,04	4,93
16—24	32,0	0,97	3,03
30—38	**41,4**	**1,02**	**2,47**
55—65	18,0	0,77	4,28
80—90	14,6	1,01	6,92
110—120	13,1	1,42	10,9

Tabelle VI. Profil Rossberg: Tongehalt (< 0,002 mm ⌀) und oxalatdispergierbare Gele der Bodenhorizonte.

Tiefe in cm	Tongehalt < 0,002 mm ⌀ Proz.	Oxalatdispergierbare Gele Proz.	Proz. oxalatdispergierbare Gele in der Tonfraktion
0—10	21,0	0,81	3,86
15—25	24,1	0,87	3,63
40—50	**41,0**	**0,83**	**2,02**
60—70	38,6	0,85	2,20
100—110	17,0	0,95	5,59
150—160	11,1	1,02	9,27

e) Die Molekularquotienten der oxalatdispergierbaren Gele; Farbwerte. Auffallend ist der Verlauf der Molekularquotienten dieser oxalatdispergierbaren Gele mit der Profiltiefe:

Der SiO_2:R_2O_3-Quotient ist in bB_T im Minimum. Die größten Verhältniszahlen finden sich durchweg in den untersten Profilabschnitten. Eine sekundäre Entkieselung dieser Gele in bB ist sehr wahrscheinlich.

Der Fe_2O_3:Al_2O_3-Quotient ist in bB_T im Maximum. Der Fe_2O_3:SiO_2-Quotient steigt in bB zum deutlichen Maximum an und erklärt die stets leicht feststellbare rostige Farbvertiefung in diesen Profilanteilen (vgl. Tabelle IX und X).

[3]) O. Tamm, Medd. från. stat. skogsförs. **19**, 385 (1922).

[4]) K. Lundblad, Soil Sc. **37**, 137 (1934).

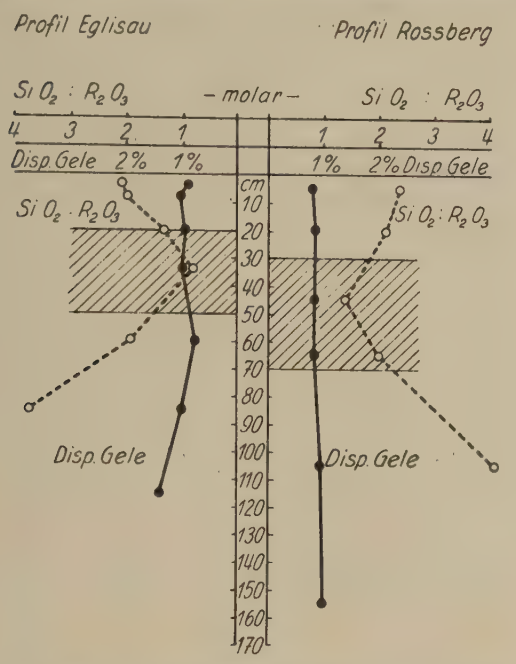


Fig. 2. Gehalt der verschiedenen Horizonte an oxalatdispergierbaren Gelen. SiO_2:R_2O_3-Quotient der dispergierbaren Gele.

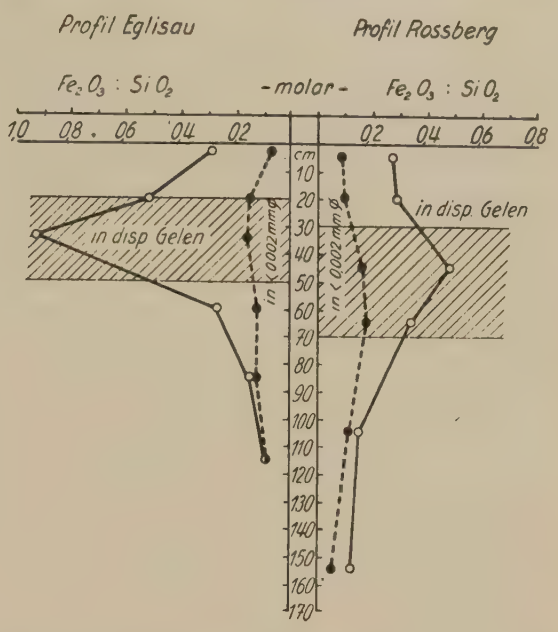


Fig. 3. Das Fe_2O_3:SiO_2-Verhältnis der eigentlichen Tonsubstanz (Fraktion < 0,002 mm Durchmesser) und der diese Tone umhüllenden dispergierbaren Gele.

Tabelle VII. Profil Eglisau: Die Molekularquotienten der oxalatdispergierbaren Gele in den verschiedenen Bodenhorizonten.

Tiefe in cm	Dispergierbare Gele	SiO_2: R_2O_3	Fe_2O_3:Al_2O_3	SiO_2:Fe_2O_3
	Proz.			
0—5	0,93	2,10	1,55	3,45
5—10	1,04	2,02	—	—
16—24	0,97	1,34	2,39	1,90
30—38	**1,02**	**0,82**	**2,60**	**1,13**
55—65	0,77	1,93	1,10	3,70
80—90	1,01	3,70	1,22	6,73
110—120	1,42	4,54	0,73	10,76

Tabelle VIII. Profil Rossberg: Die Molekularquotienten der oxalatdispergierbaren Gele in den verschiedenen Bodenhorizonten.

Tiefe in cm	Dispergierbare Gele	SiO_2: R_2O_3	Fe_2O_3:Al_2O_3	SiO_2:Fe_2O_3
	Proz.			
0—10	0,81	2,36	1,68	3,78
15—25	0,87	2,13	1,56	3,50
40—50	**0,83**	**1,40**	**2,12**	**2,06**
60—70	0,85	1,99	2,02	2,98
100—110	0,95	4,10	1,53	6,77
150—160	1,02	5,33	1,85	8,21

Tabelle IX. Profil Eglisau: Farbwerte der nassen Feinerde und die Molekularquotienten der dispergierbaren Gele (Farbwerte nach Unesma-Farbtafeln).

Tiefe in cm	Dispergierbare Gele	$\frac{Fe_2O_3}{SiO_2+Al_2O_3}$	Fe_2O_3:SiO_2	Farbe naß
	Proz.			
0—5	0,93	0,24	0,29	2 kress pn
5—10	1,04	0,13	0,17	3 gelb nl
16—24	0,97	0,43	0,52	1 kress ni
30—38	**1,02**	**0,66**	**0,88**	**1 kress ng**
55—65	0,77	0,22	0,27	3 gelb lg
80—90	1,01	0,13	0,15	3 gelb pl
110—120	1,42	0,08	0,09	3 gelb pi

Tabelle X. Profil Rossberg: Farbwerte der nassen Feinerde und die Molekularquotienten der dispergierbaren Gele (Farbwerte nach Unesma-Farbtafeln).

Tiefe in cm	Dispergierbare Gele	$\frac{Fe_2O_3}{SiO_2+Al_2O_3}$	Fe_2O_3:SiO_2	Farbe naß
	Proz.			
0—10	0,81	0,23	0,27	1 kress pn
15—25	0,87	0,24	0,29	1 kress nl
40—50	**0,83**	**0,40**	**0,48**	**1 kress pl**
60—70	0,85	0,29	0,34	1 kress pl
100—110	0,95	0,14	0,15	3 gelb ni
150—160	1,02	0,11	0,12	2 gelb ig

Zusammenfassung.

In den untersuchten Profilen der mäßig entwickelten Braunerde wandern vorwiegend amorphe Tone mit der absteigenden Bodenlösung tiefenwärts. Diese Filtrationsverlagerung umfaßt Kieselsäure-Sesquioxydkomplexe recht variabler chemischer Zusammensetzung. Wahrscheinlich spielen dabei die lockeren, dispergierungsbereiten Eisen- und Aluminiumsilikate die Rolle wichtiger Stabilisatoren. Um den eigentlichen amorphen

— oder untergeordnet auch kristallinen — Tonkern bildet sich eine mehr oder weniger dicke Silikathaut, durch deren chemische Zusammensetzung und elektrolytische Dissoziation die gesamte Wanderphase in ihrem Dispersitätsverhalten bestimmt wird. Diese peripheren Bezirke der Wanderphasen entscheiden wohl, ob das Gesamtteilchen koaguliert wird oder aber hochdispers und damit wanderungsfähig bleibt.

Diese lockere, durch Oxalatlösung dispergier- und ablösbare Schutzhülle dürfte wohl auch leicht in ihrem Chemismus veränderlich sein. So scheinen Entkieselungen möglich, durch die die Schutzhülle sesquioxydreicher — in vorliegendem Fall besonders eisenreicher wird.

1. Die eigentliche Tonsubstanz zeigt in den normalen Schweizerischen Braunerden nach J. Geering[5]) durch das gesamte Profil eine ziemlich gleichbleibende chemische Zusammensetzung. In der unreifen, d. h. mäßig entwickelten Braunerde variieren die $SiO_2:R_2O_3$-Verhältnisse von 3,2—3,4; in der reifen, oberflächlich entkalkten Braunerde sind sie von der gleichen Größe. A. Reifenberg[6]) und E. M. Crowther[7]) geben für Braunerden Werte um 2,1—2,3 an. In den von uns untersuchten Profilen mit starker Tonverlagerung — dank primär durchlässigen Bodenfiltern auf Schottergesteinen — sind die Tonchemismen in den verschiedenen Horizonten stark verschieden (vgl. Tabelle IV). Einzig in den Anreicherungshorizonten erscheinen die Molekularverhältnisse von der gleichen Größenordnung, wie sie von obigen Autoren bei Braunerden erwähnt wurden. In den Oberhorizonten erreichen sie ein Maximum von 5,9—4,9, wie sie in ariden Bodentypen vorkommen, im Unterteil des Profils sinken sie auf 1,4, wie in reiferen Roterden. Durch die Filtrationsverlagerungen werden die chemisch verschiedenen Tone im Profil fraktioniert, wobei nur jene im Anreicherungshorizont die für Braunerde normalen Molekularverhältnisse aufweisen.

Es ist möglich, daß die sesquioxydreichen Tone — wie sie besonders im Unterboden des Profils Eglisau gefunden werden — einem früheren Verwitterungszyklus angehören, also seinerzeit mit den Schottern angeliefert und im lockeren Rohboden verlagert wurden. Der relativ hohe Kieselsäuregehalt der Tone des Oberbodens ist z. T. auf die Quarzbeimengung zurückzuführen. Großenteils handelt es sich aber auch hier um amorphe kieselsäurereiche Komplexe.

2. Den oxalatdispergierbaren Hüllen-Tonen dürfte, wie obenerwähnt, eine besondere Schutzfunktion zukommen. Hohe $SiO_2:R_2O_3$-Quotienten bedingen im neutralen bis alkalischen p_H-Bereich eine stärkere elektro-negative Aufladung der Amorph-Ton-Hüllen. Dank dieser Aufladung erhalten die so geschützten Tonkerne ihre hohe Dispersität und damit die notwendige Verlagerungsvoraussetzung.

Im Oberboden werden durch die ständige Verwitterung die kieselsäurereichen Komplexe nachgeliefert und die abgewanderten ersetzt. Im Anreicherungshorizont bB ist die Nachlieferung bedeutend kleiner und vermag die Entkieselung der Schutzphasen nicht zu kompensieren. Durch diese Entkieselung geht das Schutzvermögen der Hüllentone verloren, die Wanderphasen werden im bB immobilisiert. Die durch diese Entkieselung freigelegte Kieselsäure filtriert gegen die tieferen Horizonte aus und schlägt sich z. T. an den dort bereits vorhandenen Tonoberflächen nieder. Die maximalen $SiO_2:R_2O_3$-Werte der oxalatdispergierbaren Schutzkomplexe finden sich im Untergrund, auch ist hier bei beiden Profilen ein leichter Anstieg im Gehalt an diesen Gelen feststellbar (vgl. Tabellen V und VI).

Weitere eingehende dispersoidchemische und analytische Untersuchungen an solchen Profilen müssen die hier erwähnten Arbeitshypothesen und Mutmaßungen erhärten.

C. Überblick.

Im Gebiet der schweizerischen Braunerdeserie, die vorwiegend auf sedimentären Mischgesteinen variabler Wasserdurchlässigkeit und Entkalkungsbereitschaft gebildet wird, spielen verschiedene Filtrationsverlagerungen für das Zustandekommen wesentlicher Bodenserienglieder eine große Rolle.

Von diesen Filtrationsverlagerungen wurde hier die bei der mäßig entwickelten Braunerde

Tabelle XI. Tonverlagerung in mäßig entwickelten Braunerden auf Terrassenschottern.

1. Bodenfilter	alkalisch reagierend, karbonathaltig
2. Filtrationsverlagerung	einseitig, tiefenwärts gerichtete Verlagerung im versickernden Bodenwasser
3. Wanderphase	vorwiegend amorphe Tonkomplexe
4. Stabilisator	kolloide Kieselsäure und kieselsäurereiche SiO_2—R_2O_3-Komplexe
5. Immobilisierung und Anreicherung	Isoelektrische Flockung der partiell entkieselten Stabilisatoren und mechanischer Absiebeffekt

[5]) J. Geering, Landw. Jb. d. Schweiz **1936**, spez. S. 198.

[6]) A. Reifenberg, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A **29**, 150 (1933).

[7]) E. M. Crowther, Proc. Roy. Soc. B **107**, 1 (1930).

beobachtete Tonwanderung diskutiert. Sie wird in den folgenden Übersichtstabellen einigen anderen Filtrationsverlagerungen in sauren Gliedern der Braunerdeserie gegenübergestellt[8]).

Tabelle XII. Tonverlagerung in schwach podsoligen Braunerden auf Terrassenschottern.

1. Bodenfilter	saurer reagierend, elektrolytarm
2. Filtrationsverlagerung	einseitig, tiefenwärts gerichtete Verlagerung im versickernden Bodenwasser
3. Wanderphase	peripher oder weitgehend entbaste Tone (H-Ton)
4. Stabilisator	Wasserstoffionen der Ton-Umtauschgarnituren (= hohes elektrokinetisches Potential der hinreichend im elektrolytarmen Bodenwasser zerteilten Tonsäuren)
5. Immobilisierung und Anreicherung	Wechselwirkung der Tonsäuren mit gesättigteren Grenzflächen der Bodenteilchen in bB. Elektrolytkoagulation und mech. Siebeffekt

Tabelle XIII. Sesquioxyd-Verlagerung in podsolierten Braunerden auf Terrassenschottern.

1. Bodenfilter	sauer reagierend, elektrolytarm
2. Filtrationsverlagerung	einseitig, tiefenwärts gerichtete Verlagerung mit versickerndem Bodenwasser
3. Wanderphase	Sesquioxyde und sesquioxydreiche SiO_2–R_2O_3-Komplexe
4. Stabilisator	Hochdisperse, hydrophile Oxysäuren (Gerbstoffe, Lignohuminsäuren) und proteinreichere Humusstoffe
5. Immobilisierung und Anreicherung	Isoelektrische Koagulation bei erhöhtem p_H (über 4,5 meistens) oder gewöhnliche Elektrolytkoagulation in basenreichern Horizonten

Tabelle XIV. Sesquioxydverlagerung und Filterdichtung in marmorierten gleichartigen Böden. Primär: Filterdichtung (vgl. Tabelle XII). Sekundär: Marmorierung[9]).

1. Bodenfilter	sauer reagierend, elektrolytarm. Dichtgelagert mit gehemmter Wasserzirkulation. Wechsel von Bodennässe und Trockenheit
2. Filtrationsverlagerung	allseitig gerichtete, kurzstrekkige Verlagerung durch Diffusion der Wanderphase im stagnierenden Bodenwasser
3. Wanderphase	$Fe(OH)_3$, in stärker podsolierten Braunerden auch $Al(OH)_3$ und sesquioxydreiche SiO_2—R_2O_3-Komplexe
4. Stabilisator	Oxysäuren, vorwiegend Gerbstoffe und hochdisperse, hydrophile Lignohuminsäuren. Eventuell hochdisperse, hydrophile Humuskomplexe
5. Immobilisierung und Anreicherung	Irreversible Alterung der getrockneten Eisen-Oxysäurekomplexe zu konkretionären, kompakteren, dispergierungsträgen Trockengelen. Keine Anreicherungshorizonte; Konkretionen in Schwundrissen des Filtergels

[8]) Vgl. H. Pallmann, E. Frei und H. Hamdi, Volkart-Festschrift April 1943, Sonderband der Ber. Schweiz. bot. Ges.

[9]) G. Krauss, Jber. Dtsch. Forstverein 1928; ders. und F. Härtel, Thar. Forstl. Jb. **81**, 131 (1930); W. Laatsch, Forstl. Zbl. **59**, 237 (1937); ders., Dynamik der deutschen Acker- und Waldböden (Dresden 1938), spez. S. 231f.; G. Krauss, K. Müller, D. Gärtner und F. Härtel, Beiträge zur reg. Standortskunde, Heft 8 (Berlin 1939), 483.

Aus der kolloidchemischen und chemisch-technologischen Abteilung des Institutes für allgemeine Chemie der königl. ung. Pázmány Péter Universität Budapest (Ungarn).

Zur Frage der Viskosität von Suspensionen.

(Der Einfluß der starken Elektrolyte auf die Viskosität der Stärke- und Bentonitsuspensionen.)

Von A. v. Buzágh (Budapest, Ungarn). (Eingegangen am 1. April 1943)

1. In einer früheren Arbeit[1]) wurde an Hand einer Reihe von Viskositätsmessungen, die mit homodispersen Quarzsuspensionen ausgeführt wurden, gezeigt, daß bei der Viskosität von konzentrierten Suspensionen neben den üblichen Faktoren die gegenseitigen Kraftwirkungen der suspendierten Teilchen und ihre Lyosphären als maßgebendste Variable zu betrachten sind. Dies kommt bereits in der Konzentrations- und in der Dispersitätsgradfunktion der Viskosität von Suspensionen mit verschieden stark geladenen Teilchen zum Ausdruck. Bei rein wässerigen Quarzsuspensionen, in denen die Teilchen stark aufgeladen sind und infolgedessen ihre gegenseitige Haftfähigkeit klein ist, nimmt die Viskosität mit zunehmender Quarzmenge entsprechend einer zur

[1]) A. v. Buzagh und E. Erényi, Kolloid-Z. **91**, 279 (1940).

Abszissenachse konvex verlaufenden Kurve zu, die um so steiler ist, je größer der Dispersitätsgrad der Suspension ist. Dagegen in Anwesenheit von stark koagulierend wirkenden Elektrolyten, also im Falle großer Haftfähigkeit, ändert sich die Viskosität entsprechend der Einsteinschen Gleichung $\eta = \eta_0 (1 + k\varphi)$ linear mit der Konzentration, nur ist aber die k-Konstante größer als 2,5 und ändert sich mit dem Dispersitätsgrad des suspendierten Quarzes. Der Unterschied zwischen dem Verhalten der Suspensionen mit stark aufgeladenen Teilchen einerseits und dem der Suspensionen mit entladenen Teilchen andererseits wurde teils auf den Einfluß der Lyosphäre, teils auf elektroviskosen Effekt zurückgeführt. Beide Einflüsse — Wasserbindung und elektrische Ladung — sind offenbar um so größer, je größer die spezifische Oberfläche des dispersen Anteils ist und je konzentrierter die Suspensionen sind. Bei stark entladenen Suspensionen, in denen die Teilchen stark dehydratisiert sind und eine große Haftfähigkeit zeigen, wurde die Abhängigkeit der Viskosität von der Teilchengröße auf die Haftfähigkeit bzw. auf die dadurch hervorgerufene Aggregation der Teilchen zurückgeführt.

Besonders deutlich gelangt die enge Beziehung zwischen der Viskosität und Haftfähigkeit darin zur Geltung, daß die Elektrolyte die Viskosität der Quarzsuspensionen in dem Sinne beeinflussen, wie sie auch die Haftfähigkeit der Quarzteilchen erhöhen bzw. erniedrigen. Bedeutsam ist dabei, daß sich der Ostwaldsche Aktivitätskoeffizientensatz sowohl für die Änderung der Viskosität der Quarzsuspensionen als auch für die der Haftfähigkeit der Quarzteilchen durch neutrale Elektrolyte für gültig erwiesen hat. In Anwesenheit von neutralen starken Elektrolyten findet man bei gleichen Werten des Aktivitätskoeffizienten des positiven Ions gleiche Werte der Viskosität bzw. der Haftfähigkeit.

2. Es schien von verschiedenem Gesichtspunkt aus wünschenswert zu sein, die Viskositätsuntersuchungen auch auf andere, und zwar auch auf mehr lyophile Suspensionen auszudehnen, um die Beziehungen zwischen der Viskosität und der Haftfähigkeit der suspendierten Teilchen auch bei anderen Systemen zu prüfen, und das Verhalten der stark lyophoben und der mehr lyophilen Suspensionen in dieser Beziehung zu vergleichen. Zu diesem Zweck wurden die früheren, an Quarzsuspensionen ausgeführten Messungen auf Stärke- und Bentonitsuspensionen ausgedehnt und die Ergebnisse mit denen an Quarz festgestellten verglichen[2]). Die Stärke ist in kaltem Wasser gleichfalls wenig solvatisiert, wie der Quarz; trotzdem sind zwischen den Verhältnissen bei Stärke und Quarzsuspensionen schon von vornherein gewisse Unterschiede zu erwarten; denn während der reine Quarz im Wasser stark aufgeladen ist, hat die Stärke nur eine geringe negative Ladung. Infolgedessen hat man es bei Quarzsuspensionen mehr mit solchen Systemen zu tun, bei denen die Entladung der Teilchen und damit im Zusammenhang eine Erhöhung der Haftfähigkeit, also eine Koagulation leicht hervorzurufen ist; dagegen ist bei den Stärkesuspensionen — eben, weil die Stärketeilchen schwach geladen sind — die Möglichkeit gegeben, den Einfluß der Aufladung, also den der Peptisation, auf die Änderung der Viskosität durch aufladend wirkende Elektrolyte zu untersuchen. Beim Bentonit haben wir einen stark hydrophilen Stoff vor uns; denn — wie bekannt — sind die Bentonitsuspensionen auch im isoelektrischen Punkt ziemlich stark hydrophil.

3. Vor allem haben wir die Konzentrationsfunktion der Viskosität bei beiden Stoffen, und zwar sowohl in aufgeladenem als auch in entladenem Zustande, also im isoelektrischen Punkt, untersucht. Deswegen wurden Viskositätsmessungen einmal mit homodispersen, rein wässerigen, dann mit isoelektrischen Stärke- und Bentonitsuspensionen von verschiedener Konzentration mit dem Ostwaldschen Viskosimeter bei 25° C ausgeführt.

In den Tabellen werden die nachstehenden Abkürzungen benutzt:

m = der suspendierten Menge in Gramm pro 100 ccm Suspension;

t_0 = der Durchlaufzeit des reinen Wassers in Sekunden bei 25° C;

t = der Durchlaufzeit der Suspension in Sekunden bei 25° C;

η = der relativen Viskosität der Suspension, die gemäß der bekannten Gleichung $\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t \cdot d}{t_0 \cdot d_0}$ berechnet wurde, wobei η_0 die Viskosität des Wassers, d das spezifische Gewicht der Suspension, d_0 dasjenige des Wassers bedeutet.

In den Tabellen I und II sowie in den Fig. 1 und 2 sind zum Vergleich auch die entsprechenden Zahlenwerte für Quarzsuspensionen dargestellt, die aus der früheren Arbeit entnommen wurden.

Aus diesen Ergebnissen ist zu entnehmen, daß zwischen dem Verhalten der schwach solvatisierten Stärke- und Quarzsuspensionen und dem der stark solvatisierten Bentonitsuspensionen ein wesentlicher Unterschied besteht. Der Unterschied kommt deutlich zum Ausdruck, wenn man die $\frac{\eta}{\eta_0}$, m-Kurven der Suspensionen mit aufgeladenen Teilchen mit denen der isoelektrischen Sus-

[2]) Die in der vorliegenden Arbeit mitgeteilten Viskositätsmessungen wurden von meiner Mitarbeiterin Frl. Adrien Fleischl ausgeführt.

Tabelle I. Die Viskosität der wässerigen Suspensionen mit aufgeladenen Teilchen.

m g/100 cm³	$\frac{\eta}{\eta_0}$ Quarz	Stärke	Bentonit
1	—	1,018	—
2	—	—	1,181
4	—	1,103	1,215
5	1,059	—	—
6	—	—	1,306
7	—	1,214	—
8	1,088	—	1,482
10	1,119	1,332	1,694
12	1,142	—	—
14	1,186	1,574	—
17	—	1,798	—
20	1,276	2,127	—

Tabelle II. Die Viskosität von Suspensionen im isoelektrischen Punkt.

m g/100 cm³	$\frac{\eta}{\eta_0}$ Quarz	Stärke	Bentonit
1	—	1,026	—
2	—	—	1,135
4	—	1,121	1,351
5	1,099	—	—
6	—	—	1,712
7	—	1,283	—
8	1,154	—	2,241
10	1,216	1,428	—
12	1,250	—	—
14	1,322	1,622	—
17	—	1,794	—
20	1,437	1,940	—

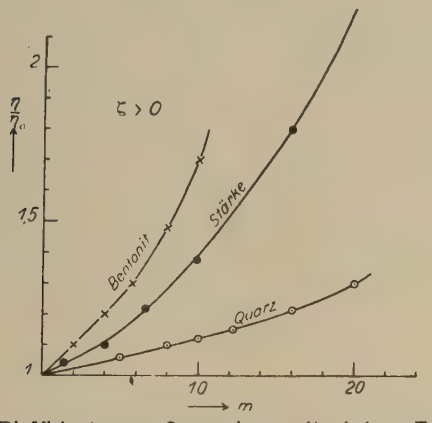


Fig. 1. Die Viskosität von Suspensionen mit geladenen Teilchen.

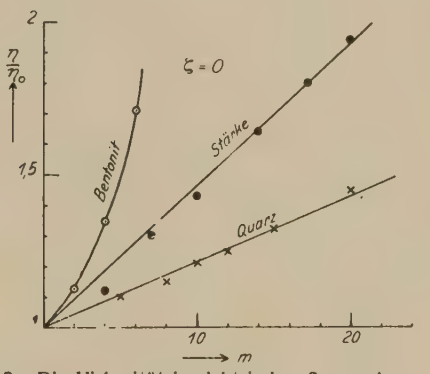


Fig. 2. Die Viskosität isoelektrischer Suspensionen.

pensionen vergleicht. Bei Suspensionen mit aufgeladenen Teilchen nimmt die Viskosität mit zunehmender Konzentration bei allen drei Stoffen entsprechend einer zur Abszissenachse konvex verlaufenden Kurve zu. Im isoelektrischen Punkte zeigt die Viskosität der Quarz- und Stärkesuspensionen eine lineare Abhängigkeit; dagegen ändert sich die Viskosität der Bentonitsuspensionen auch im isoelektrischen Punkt entsprechend einer konvexen Kurve. Dieses verschiedene Verhalten der zwei Typen der Suspensionen ist offenbar darauf zurückzuführen, daß die Quarz- und die Stärketeilchen im isoelektrischen Punkt ihre Lyosphäre vollkommen verlieren, dagegen die Bentonitteilchen einigermaßen auch im isoelektrischen Punkt lyophil bleiben. Infolgedessen gelangt bei den Bentonitsuspensionen der in der vorangehenden Abhandlung bereits erwähnte Einfluß der Lyosphäre auf die Viskosität auch im isoelektrischen Zustand zur Geltung.

Der Unterschied zwischen diesen zwei Typen der Suspensionen kommt auch in der Strukturviskosität zum Ausdruck. Es wurden Strukturviskositäten, also Durchlaufzeiten bei verschiedenen Drucken sowohl bei Suspensionen mit aufgeladenen Teilchen als auch mit isoelektrischen Suspensionen gemessen. Die Messungsergebnisse sind in den Tabellen III und IV sowie in den Fig. 3 und 4 dargestellt.

Wie insbesondere aus den Fig. 3 und 4 zu ersehen ist, ist die Durchlaufgeschwindigkeit bzw. der reziproke Wert der Durchlaufzeit bei den Quarzsuspensionen sowohl im aufgeladenen als auch im entladenen Zustande der Teilchen praktisch linear; die Quarzsuspensionen zeigen also

Tabelle III.
Die Durchlaufzeit von Suspensionen mit aufgeladenen Teilchen unter verschiedenen Drucken.
$\zeta > 0$.

Quarz m = 12 g		Bentonit m = 5 g	
P mm Wassersäule	$\frac{1}{t}$	P mm Wassersäule	$\frac{1}{t}$
111	0,014	165	0,004
233	0,031	342	0,011
307	0,041	630	0,027
427	0,056	806	0,040
493	0,065	970	0,056
596	0,078		
736	0,096		
856	0,111		
928	0,119		

Tabelle IV. Die Durchlaufzeit von isoelektrischen Suspensionen bei verschiedenen Drucken. $\zeta = 0$.

Quarz m = 12 g		Bentonit m = 5 g	
P mm Wassersäule	$\frac{1}{t}$	P mm Wassersäule	$\frac{1}{t}$
111	0,012	165	0,007
216	0,025	342	0,019
316	0,037	630	0,046
435	0,052	806	0,067
533	0,064	970	0,088
629	0,074		
719	0,086		
839	0,101		
911	0,111		

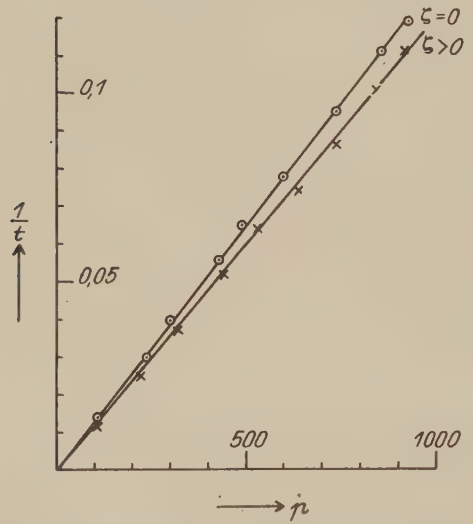


Fig. 3. Die Abhängigkeit des reziproken Wertes der Durchlaufzeit von dem Druck bei Stärkesuspensionen.

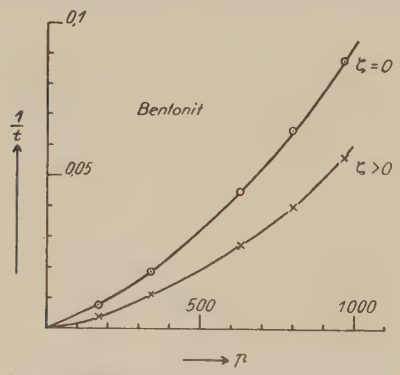


Fig. 4. Die Abhängigkeit des reziproken Wertes der Durchlaufzeit der Bentonitsuspensionen.

keine Strukturviskosität. Demgegenüber ist bei den Bentonitsuspensionen sowohl im aufgeladenen als auch im isoelektrischen Zustande eine deutliche Strukturviskosität zu beobachten, indem die $1/t = f(p)$-Funktion in beiden Fällen eine zur Abszissenachse konvex verlaufende Kurve ergibt. Gemeinsam ist nur für beide Typen der Suspensionen, daß die Entladung der Teilchen in beiden Fällen eine Zunahme der Viskosität bewirkt.

4. Im weiteren wurde untersucht, inwiefern ein Parallelismus zwischen der Viskosität, der Haftfähigkeit und der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit in Anwesenheit starker Elektrolyte besteht, bzw. inwiefern der Ostwaldsche Aktivitätskoeffizientensatz für diese Größen bei Stärke- und Bentonitsuspensionen gültig ist.

Leider läßt sich beim Bentonit die Haftfähigkeit der Teilchen nicht messen, weil sich eine aus Bentonit polierte Platte nicht darstellen läßt. Auch bei der Stärke stößt die Messung der Haftfähigkeit mit der Abreißwinkelmethode aus demselben Grund auf Schwierigkeiten. Es ließ sich aber bei der Stärke für die Haftfähigkeit eine charakteristische und meßbare Größe finden, nämlich der sog. „Böschungswinkel". Läßt man die Teilchen einer Suspension in einer Küvette mit viereckigem Querschnitt absetzen und dreht man dann die Küvette um 90°, so werden die abgesetzten Teilchen aufeinander abrollen, und es bildet sich ein gut reproduzierbarer Böschungswinkel aus (vgl. Fig. 5). Es wurde mit einer Reihe

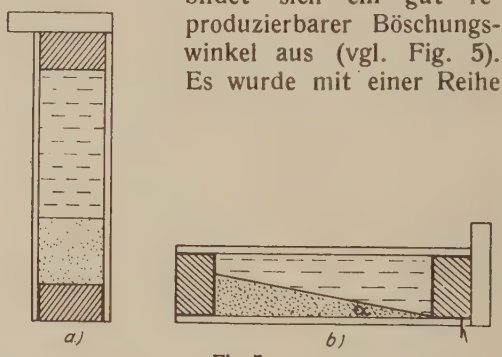


Fig. 5

von an Quarzsuspensionen ausgeführten Messungen festgestellt, daß sich der Wert des Böschungswinkels durch verschiedene Einwirkungen parallel mit dem des Abreißwinkels ändert. Es ist zweckmäßig, nicht direkt den Böschungswinkel zu messen, sondern seinen tg-Wert zu bestimmen, und zwar in der Weise, daß man die Höhe und die Länge des Sedimentes mit dreieckigem Querschnitt abmißt. Mit dieser Methode ließ sich mit genügender Genauigkeit der Einfluß von verschiedenen Elektrolyten auf die Haftfähigkeit der Stärketeilchen untersuchen.

Die diesbezüglichen Meßergebnisse sind in der Tabelle V zusammengestellt. In der Tabelle enthält die erste Spalte die Konzentration (c) der Elektrolytlösung in Millimol/Liter, die zweite die sog. gesamten Aktivitätskoeffizienten ($f_{\pm}$), die dritte die t-Werte, die vierte die relativen Viskositätswerte $\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right)$, Spalte 5 die kataphoretische Wan-

Tabelle V.

c	$f\pm$	d	t sec	$\frac{\eta}{\eta_0}$	u	tg α
			1. 1—1			
NaCl						
$t_0 = 43{,}5$						
0	1,—	$1{,}06_9$	86,8	$2{,}12_7$	—0,44	0,114
10	1,89	$1{,}07_0$	87,8	$2{,}16_1$	—0,38	0,144
20	0,85	$1{,}07_1$	88,6	$2{,}18_0$	—0,32	0,149
50	0,77	$0{,}07_3$	89,6	$2{,}20_6$	—0,26	0,176
100	0,69	$1{,}07_7$	99,6	$2{,}24_1$	—0,12	0,194
KCl						
$t_0 = 43{,}5$						
0	1,—	$1{,}06_9$	86,8	$2{,}12_7$	—0,44	0,114
10	0,89	$1{,}07_0$	88,2	$2{,}17_0$	—0,35	0,148
20	0,85	$1{,}07_1$	89,0	$2{,}18_9$	—0,30	0,155
50	0,77	$1{,}07_3$	90,6	$2{,}23_0$	—0,24	0,184
100	0,69	$1{,}07_6$	91,2	$2{,}24_8$	—0,08	0,202
			2. 1_2—2			
K_2SO_4						
$t_0 = 43{,}5$						
0	1,—	$1{,}06_9$	86,8	$2{,}12_7$	—0,44	0,114
1	0,88	$1{,}07_5$	87,4	$2{,}17_1$	—0,38	0,137
5	0,77	$1{,}07_8$	89,2	$2{,}21_6$	—0,30	0,202
10	0,67	$1{,}08_0$	89,7	$2{,}22_8$	—0,14	0,209
20	0,60	$1{,}08_3$	90,9	$2{,}25_7$	—	0,204
50	0,41	$1{,}08_5$	89,9	$2{,}23_2$	+0,31	0,191
100	0,28	$1{,}08_8$	88,9	$2{,}21_6$	+0,76	0,169
			3. 1_3—3			
K_3PO_4						
$t_0 = 43{,}5$						
0	1,—	$1{,}06_9$	86,8	$2{,}12_7$	—0,44	0,114
1	0,76	$1{,}09_5$	87,7	$2{,}20_6$	—0,20	0,180
5	0,58	$1{,}09_6$	88,1	$2{,}21_6$	—	0,207
10	0,43	$1{,}09_7$	88,6	$2{,}22_8$	+0,27	0,184
25	0,37	$1{,}09_9$	86,6	$2{,}18_1$	+0,62	0,162
50	0,15	$1{,}10_2$	85,8	$2{,}15_9$	+1,12	0,137
100	0,07	$1{,}10_7$	88,3	$2{,}24_0$	+0,68	**0,187**
$K_3Fe(CN)_6$						
$t_0 = 43{,}5$						
0	1,—	$1{,}06_9$	86,8	$2{,}12_7$	—0,44	0,114
1	0,76	$1{,}08_9$	93,4	$2{,}34_2$	—0,12	0,191
5	0,58	$1{,}09_0$	97,4	$2{,}44_1$	—	0,224
10	0,43	$1{,}09_1$	96,8	$2{,}42_5$	+0,23	0,202
25	0,37	$1{,}09_2$	96,0	$2{,}39_7$	+0,68	0,173
50	0,15	$1{,}09_2$	90,6	$2{,}24_3$	+1,21	0,146
100	0,07	$1{,}09_2$	98,0	$2{,}45_2$	+0,76	0,207
			4. 1_4—4			
$K_4Fe(CN)_6$						
$t_0 = 43{,}5$						
0	1,—	$1{,}06_9$	86,8	$2{,}12_7$	—0,44	0,114
1	0,63	$1{,}08_0$	95,5	$2{,}37_4$	—0,08	0,205
5	0,43	$1{,}08_2$	95,1	$2{,}36_2$	+0,32	0,191
10	0,23	$1{,}08_5$	—	—	+1,01	0,153
25	0,14	$1{,}08_6$	91,0	$2{,}26_2$	+1,30	0,173
50	0,04	$1{,}08_9$	98,1	$2{,}45_2$	+1,12	0,191
100	0,01	$1{,}09_0$	102,0	$2{,}54_6$	+0,93	0,199

Tabelle V (Fortsetzung).

c	$f\pm$	d	t sec	$\frac{\eta}{\eta_0}$	u	tg α
			5. 2—1_2			
$BaCl_2$						
$t_0 = 43{,}5$						
0	1,—	$1{,}06_9$	86,8	$2{,}12_7$	—0,44	0,144
5	0,84	$1{,}07_9$	88,5	$2{,}19_8$	—	—
10	0,67	$1{,}08_2$	91,6	$2{,}27_5$	—0,20	0,209
25	0,51	$1{,}08_4$	91,2	$2{,}26_7$	—	0,223
50	0,41	$1{,}08_6$	90,8	$2{,}25_2$	+0,34	0,202
100	0,28	$1{,}08_9$	90,1	$2{,}23_9$	+0,68	0,164
$CuCl_2$						
$t_0 = 43{,}5$						
0	1,—	$1{,}06_9$	86,8	$2{,}12_7$	—0,44	0,114
5	0,84	$1{,}09_7$	84,2	$2{,}18_8$	—	—
10	0,67	$1{,}09_7$	89,9	$2{,}26_0$	—0,24	0,220
25	0,51	$1{,}09_8$	89,5	$2{,}25_2$	—	0,233
50	0,41	$1{,}09_9$	89,3	$2{,}24_4$	+0,36	0,205
100	0,28	$1{,}10_1$	88,2	$2{,}23_2$	+0,70	0,191
			6. 2—2			
$MgSO_4$						
$t_0 = 43{,}5$						
0	1,—	$1{,}06_9$	86,8	$2{,}12_7$	—0,44	0,114
1	0,75	$1{,}09_7$	88,9	$2{,}23_7$	—0,24	0,187
5	0,57	$1{,}09_7$	89,7	$2{,}26_1$	—	0,220
10	0,40	$1{,}09_8$	88,9	$2{,}23_8$	+0,48	0,187
20	0,27	$1{,}09_9$	88,3	$2{,}22_4$	+0,76	0,198
50	0,13	$1{,}09_9$	88,1	$2{,}21_8$	+1,18	0,118
100	0,06	$1{,}10_1$	—	—	+1,04	0,173
			7. 3—1_3			
$AlCl_3$						
$t_0 = 43{,}5$						
0	1,—	$1{,}06_9$	86,8	$2{,}12_7$	—0,44	0,114
1	0,76	$1{,}07_0$	95,9	$2{,}20_5$	—0,32	0,184
3	0,63	$1{,}07_1$	98,1	$2{,}25_4$	—0,12	0,204
5	0,58	$1{,}07_2$	99,0	$2{,}27_6$	—	—
10	0,43	$1{,}07_4$	84,9	$2{,}20_3$	+0,34	0,166
50	0,15	$1{,}07_6$	87,8	$2{,}15_1$	+1,10	0,126
100	0,07	$7{,}07_9$	91,0	$2{,}22_9$	+0,91	0,184
			8. 4—1_4			
$ThCl_4$						
$t_0 = 43{,}5$						
0	1,—	$1{,}06_9$	86,8	$2{,}12_7$	—0,44	0,114
1	0,63	$1{,}07_0$	100,9	$2{,}32_1$	—0,18	0,202
3	0,45	$1{,}07_2$	101,8	$2{,}34_0$	+0,28	0,209
5	0,39	$1{,}07_4$	93,5	$2{,}29_1$	—	—
10	0,23	$1{,}07_5$	89,9	$2{,}20_3$	+1,08	0,146
20	0,13	$1{,}07_7$	91,6	$2{,}24_4$	+1,40	0,191
50	0,04	$1{,}07_9$	106,3	$2{,}44_3$	+9,3	0,224

derungsgeschwindigkeit und Spalte 6 die tg-Werte des Böschungswinkels.

Aus den Versuchsergebnissen ist vor allem zu ersehen, daß bei den Stärkesuspensionen — ebenso, wie bei den Quarzsuspensionen — zwischen der Viskosität, der Haftfähigkeit und der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit eine enge Beziehung besteht. Wie beim Quarz, so entspricht auch bei der Stärke der Zunahme der Viskosität eine Zunahme der Haftfähigkeit und eine Abnahme der Wanderungsgeschwindigkeit. Nur in dem Charakter dieser Größen besteht ein Unterschied zwischen den Quarz- und Stärkesuspensionen. Während nämlich beim Quarz eine Umladung nur die drei- und vierwertigen Kationen hervorruft, tritt bei Stärke eine Umladung

auch durch die Einwirkung von zweiwertigen Kationen ein. Im allgemeinen lassen sich die Elektrolyte gemäß ihrer Wirkung auf die genannten Größen der Stärkesuspensionen in drei Gruppen einteilen. Zu der ersten Gruppe gehören diejenigen neutralen Salze, die die Viskosität der Stärkesuspensionen und die Haftfähigkeit der Stärketeilchen mit zunehmender Konzentration nur erhöhen und die Wanderungsgeschwindigkeit der Stärketeilchen nur erniedrigen; dies sind die Neutralsalze von dem Typus 1—1. Zu der zweiten Gruppe gehören die Salze von dem Typus 1_2—2 und 2—1_2; diese beeinflussen die Viskosität der Stärkesuspensionen und die Haftfähigkeit der Stärketeilchen entsprechend einer Maximumkurve und wirken umladend auf die Stärketeilchen. Und in der dritten Gruppe findet man diejenigen, die sowohl die Viskosität als auch die Haftfähigkeit entsprechend einer Maximum-Minimumkurve beeinflussen, auf die Stärketeilchen umladend wirken und die Wanderungsgeschwindigkeit im positiven Gebiet entsprechend einer Maximumkurve ändern. So verhalten sich die Neutralsalze vom Typus 1_3—3, 1_4—4, 2—2, 3—1_3 und 4—1_4. Im isoelektrischen Punkt tritt in jedem Falle ein Maximum der Viskosität und Haftfähigkeit auf. Alle diese Verhältnisse stellen die Fig. 6, 7, 8, 9 dar, in denen auf der Abszissenachse anstatt der Konzentration die Werte des gesamten Aktivitätskoeffizienten ($f\pm$) aufgetragen sind.

Die leichte Umladungsfähigkeit der Stärketeilchen bereits mit zweiwertigen Kationen steht zweifellos damit im Zusammenhang, daß die Stärke im Wasser sehr schwach negativ geladen ist und die Kationen trotzdem verhältnismäßig stark adsorbiert. Auf die große Umladungsfähigkeit ist wohl auch die Tatsache zurückzuführen, daß

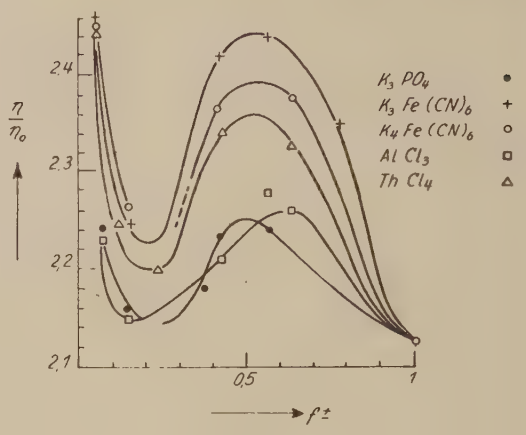


Fig. 7

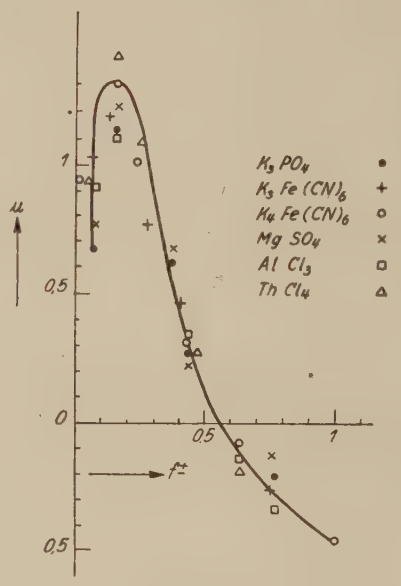


Fig 8.

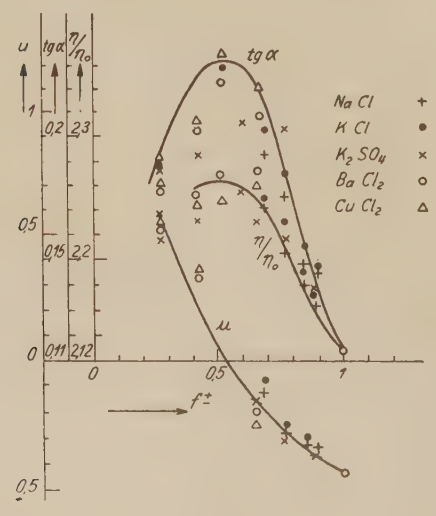


Fig. 6

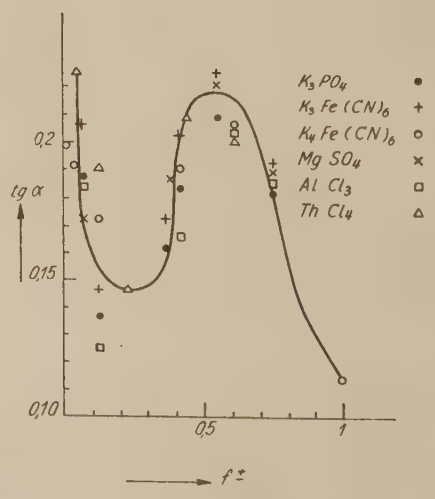


Fig. 9

die Anionen bei der Stärke einen größeren spezifischen Einfluß auf die drei untersuchten Eigenschaften haben als beim Quarz. So beeinflußt z. B. das $K_3Fe(CN)_6$ in größerem Maße die untersuchten Eigenschaften als das K_3PO_4, obwohl beide Salze von gleichem Typus sind.

Gerade infolge der großen Anionenwirkung bei Stärke ist schon von vornherein nicht zu erwarten, daß bei dem Einfluß der Elektrolyte auf die Viskosität und Haftfähigkeit bei Stärkesuspensionen im Gegensatz zu den Quarzsuspensionen der einzelne Aktivitätskoeffizient ausschlaggebend wäre. Infolgedessen haben wir versucht, anstatt des Kationenkoeffizienten den sog. gesamten Aktivitätskoeffizienten als Parameter anzuwenden, um die Gültigkeit des Ostwaldschen Satzes bei den gemessenen Größen der Stärkesuspensionen zu prüfen. Die Werte des Aktivitätskoeffizienten wurden also in diesem Falle unter Benutzung der folgenden Gleichung

$$-\log f_{\pm} = 0{,}5 \cdot z_+ \cdot z_- \sqrt{u}$$

berechnet, wobei u hier die Ionenstärke bedeutet.

Es ergab sich das folgende.

Bei den Salztypen 1—1, 1_2—2, 2—1_2 besteht eine sehr einfache Beziehung zwischen dem Aktivitätskoeffizienten und den untersuchten Eigenschaften, indem bei gleichen Werten des Aktivitätskoeffizienten die verschiedenen Neutralsalze von dem genannten Typus die drei untersuchten Eigenschaften, also die Viskosität, die Haftfähigkeit, aber auch die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit in gleichem Maße beeinflussen. (Vgl. Fig. 6, wo alle drei Größen in Abhängigkeit von $f_{\pm}$ dargestellt sind.)

Bei den Salzen vom Typus 1_3—3, 1_4—4, 2—2, 3—1_3 und 4—1_4 sind die Verhältnisse nicht mehr so einfach. Bei diesen bewährt sich der Ostwaldsche Satz insofern, daß das Maximum und das Minimum der Viskosität der Stärkesuspensionen unabhängig von der Art des Salzes bei gleichen Werten des Aktivitätskoeffizienten auftritt, die absoluten Werte der Viskosität sind aber bei verschiedenen Salzen verschieden, die $\frac{\eta}{\eta_0}, f_{\pm}$-Kurven sind also affine Kurven. Dagegen findet man bei der Haftfähigkeit und auch bei der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit, daß diese Größen auch bei diesen Typen von Salzen eindeutige Funktionen des gesamten Aktivitätskoeffizienten sind. Wie nämlich in den Fig. 7, 8 und 9 zu ersehen ist, ordnen sich sowohl die tg α- als auch die u-Werte um je eine gemeinsame Kurve, wenn man sie im Koordinatensystem gegenüber dem $f_{\pm}$ aufträgt.

Somit haben wir bei den Stärkesuspensionen wieder einen neuen Fall vor uns, bei dem durch Heranziehung der Aktivitätskoeffizienten eine einfachere und genauere Zusammenfassung der Elektrolytwirkung ermöglicht wird.

5. Wesentlich andere Verhältnisse findet man bei den Bentonitsuspensionen. Leider läßt sich beim Bentonit die Haftfähigkeit der Teilchen auch mit der Böschungswinkelmethode nicht bestimmen, weil die Bentonitsuspensionen — auch wenn sie sedimentieren — ein stark aufgequollenes, festes Sediment ergeben. Infolgedessen wurden mit Bentonitsuspensionen nur einige Viskositätsmessungen ausgeführt und die Wanderungsgeschwindigkeit der Teilchen mikroskopisch bestimmt. In der Tabelle VI sind die Ergebnisse der mit NaCl- und $BaCl_2$-haltigen Bentonitsuspensionen ausgeführten Messungen dargestellt.

Tabelle VI. Die Viskosität und kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit von Bentonitsuspensionen in Anwesenheit von NaCl und $BaCl_2$.

c Millim./l	$\frac{\eta}{\eta_0}$ NaCl	$\frac{\eta}{\eta_0}$ $BaCl_2$	$-\mu$ μ/volt/cm/sec NaCl	$-\mu$ μ/volt/cm/sec $BaCl_2$
0	1,262	1,262	2,79	2,79
10	1,328	1,445	2,50	2,02
20	1,355	1,518	2,02	1,48
30	1,421	1,456	1,85	0,86
40	1,426	—	1,63	0,54
50	1,460	1,356	1,45	—
80	1,504	1,215	1,02	—
100	1,518	1,226	—	—

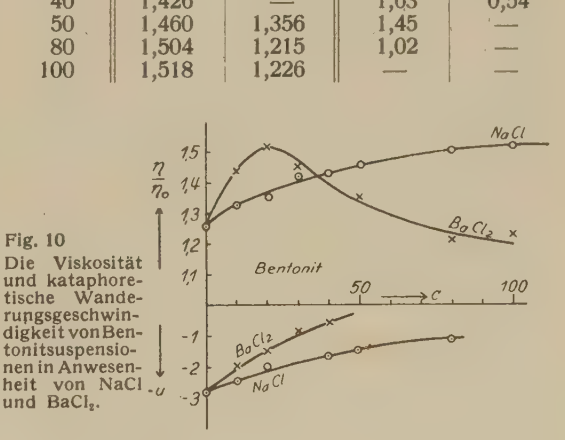


Fig. 10
Die Viskosität und kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit von Bentonitsuspensionen in Anwesenheit von NaCl und $BaCl_2$.

Wie aus der Tabelle VI, aber insbesondere aus der Fig. 10 zu ersehen ist, besteht nur bei den NaCl-haltigen Suspensionen ein Parallelismus zwischen der Änderung der Viskosität und der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit. Bei den $BaCl_2$-haltigen Suspensionen ändert sich die Viskosität mit zunehmender Konzentration des $BaCl_2$ entsprechend einer Maximumkurve, obwohl die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit auch in Anwesenheit von $BaCl_2$ nur eine Abnahme zeigt, also das $BaCl_2$ keine Aufladung bewirkt. Dies ist wohl einmal auf die große Hydrophilie des Bentonits und dann auf die große Dehydratationsfähigkeit der Bariumionen zurückzuführen. Beim Kochsalz hat man vorwiegend

nur mit einer Entladung, aber mit keiner, oder wenigstens mit geringer Dehydratation zu tun, infolgedessen zeigt die Viskosität der Bentonitsuspensionen mit zunehmender Konzentration des Kochsalzes nur eine stetige Zunahme. Dagegen wirken die Ba-Ionen bei größeren Konzentrationen nicht nur entladend, sondern auch stark dehydratisierend auf die Bentonitteilchen, und dies bedeutet dem Wesen nach eine Zunahme des Dispersitätsgrades, was offenbar eine Abnahme der Viskosität bei größeren Konzentrationen zur Folge hat. Unter so verwickelten Verhältnissen ist es freilich nicht zu erwarten, daß bei den Bentonitsuspensionen — und wahrscheinlich auch bei den anderen, stark hydrophilen Suspensionen — bezüglich der Viskosität so einfache Beziehungen bestehen, wie bei den Quarz- und teilweise auch bei den Stärkesuspensionen, die in dem Ostwaldschen Aktivitätskoeffizientensatz so deutlich zum Ausdruck gelangen.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Viskosität von Stärke- und Bentonitsuspensionen in Abhängigkeit der Konzentration gemessen und mit der von Quarzsuspensionen verglichen. Es wird gezeigt, daß bei Suspensionen mit aufgeladenen Teilchen mit zunehmender Konzentration die Viskosität entsprechend einer zur Abszissenachse konvex verlaufenden Kurve zunimmt. Bei Quarz- und Stärkesuspensionen mit isoelektrischen Teilchen ändert sich die Viskosität linear mit der Konzentration. Dagegen ändert sich die Viskosität der Bentonitsuspensionen auch im isoelektrischen Punkt nach einer konvexen Kurve.

2. Die Quarz- und Stärkesuspensionen zeigen weder im aufgeladenen noch im isoelektrischen Zustande eine Strukturviskosität. Demgegenüber ist bei den Bentonitsuspensionen sowohl im aufgeladenen Zustande als auch im isoelektrischen Punkt eine deutliche Strukturviskosität festzustellen. Es wird darauf hingewiesen, daß bei der Viskosität von hydrophoben Suspensionen die Ladung und damit im Zusammenhang die Haftfähigkeit der Teilchen und bei den hydrophilen Suspensionen neben diesen Variablen auch der Einfluß der Lyosphären eine maßgebende Rolle spielt.

3. Es wird untersucht, inwiefern ein Parallelismus zwischen der Viskosität, Haftfähigkeit und Wanderungsgeschwindigkeit in Anwesenheit von starken Elektrolyten besteht. Es wird eine Methode zur Bestimmung der Haftfähigkeit von Stärketeilchen beschrieben, die auf der Messung des Böschungswinkels beruht. Es wird gezeigt, daß bei hydrophoben Suspensionen (Quarz- und Stärkesuspensionen) die verschiedenen Elektrolyte die Viskosität in dem Sinne beeinflussen, wie sie auch die Haftfähigkeit erhöhen bzw. erniedrigen. Im isoelektrischen Punkt tritt bei diesen Suspensionen ein Maximum der Viskosität und Haftfähigkeit auf.

4. Ein Unterschied zwischen Quarz- und Stärkesuspensionen besteht darin, daß bei Quarzsuspensionen nur die Kationen ausschlaggebend sind, bei den Stärkesuspensionen dagegen auch der Einfluß der Anionen zur Geltung gelangt.

5. Die Übereinstimmungen, zugleich aber auch die Abweichungen zwischen dem Verhalten der Quarz- und Stärkesuspensionen kommen besonders deutlich darin zum Ausdruck, daß sich der Ostwaldsche Aktivitätskoeffizientensatz sowohl bei Quarz- als auch bei Stärkesuspensionen gültig erwiesen hat. Während aber bei den Quarzsuspensionen der Kationenaktivitätskoeffizient ausschlaggebend ist, ist bei den Stärkesuspensionen infolge der gleichzeitigen Kationen- und Anionenwirkung der Gesamtaktivitätskoeffizient als maßgebende Variable einzuführen.

6. Bei den Bentonitsuspensionen besteht kein Parallelismus zwischen der Viskosität und der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit, wenn neben der Entladung zugleich auch eine Dehydratation eintritt. Infolge des Einflusses der Lyosphären ist der Aktivitätskoeffizientensatz für die Änderung der Viskosität von Bentonitsuspensionen nicht gültig. Dies stellt einen charakteristischen Unterschied zwischen der Viskosität der hydrophoben und der hydrophilen Suspensionen dar.

Aus dem Institut für Kunstfaserforschung an der Technischen Hochschule München und aus der Keramischen Versuchsanstalt des Villeroy-Boch-Konzerns, Dresden.

Versuch zur Kennzeichnung verschiedenartiger Bentonite.

Von H. Erbring (München) und H. Lehmann (Dresden),
in Gemeinschaft mit M. Steinmeyer.

(Eingegangen am 26. März 1943)

Die zunehmende Verwendung hochquellfähiger Tone in der Bau- und Gießereitechnik, in der keramischen Industrie, Papierindustrie und weiteren Zweigen hat die Forderung nach einer genaueren Kennzeichnung dieser Minerale in letzter Zeit stärker in den Vordergrund gerückt. Von verschiedener Seite sind daher wesentliche Beiträge geliefert worden, die entweder mit Hilfe von Röntgen-Feinstrukturuntersuchungen, elektronenmikroskopischen Beobachtungen oder

kolloidchemischen Messungen wertvolle Aussagen über die Chemie der Tone gestatten[1]). Trotzdem sind auch heute noch eine Reihe von Fragen ungeklärt, so daß es zweckmäßig erscheint, weitere Eigenschaften dieser Mineralprodukte zu untersuchen.

Chemisch betrachtet sind die Tonmineralien wasserhaltige Aluminiumsilikate, die zumeist in Blättchenform ausgebildet sind und in Schichtengittern kristallisieren. Unter den hochquellfähigen Tonen ist in erster Linie der Montmorillonit, das Mineral der Bentonite, zu nennen.

Neben kolloidchemischen Untersuchungen, wie die einer unmittelbaren Bestimmung der Quellfähigkeit beispielsweise im Enslin-Gerät, der Thixotropie, der Sedimentation, Austauschadsorption, elektronenmikroskopischer Aufnahmen u. a. sind verschiedentlich auch viskosimetrische Messungen herangezogen worden[2]), das Verhalten der Bentonite zu erklären. Diese zuletzt genannten Messungen sind stets, wie naheliegend, in wässerigem Medium vorgenommen. Der Nachteil dieser Versuchsbedingung ist jedoch, daß in Anbetracht der sehr hohen Quellfähigkeit des Na-Bentonits (Enslin-Wert ~ 600—800) die Konzentrationen nur bis zu geringen Werten gesteigert werden konnten. Auch nach der unteren Grenze ist die Variationsmöglichkeit beschränkt. Wir versuchten deshalb, die viskosimetrischen Messungen der Bentonitsuspensionen in nichtwässerigem Medium vorzunehmen, um einen übermäßig starken Quellvorgang hintanzuhalten und um den meßbaren Konzentrationsbereich zu vergrößern. Als Suspendierungsmedium hatte sich nach verschiedenen Vorversuchen Cyclohexanol als besonders geeignet herausgestellt.

Von H. Erbring und Mitarbeitern[3]) ist kürzlich gezeigt worden, daß Bentonitsuspensionen sowohl im Überlauf- wie im Rotationsviskosimeter strukturviskoses Fließverhalten aufweisen. Nun kann dieses vom Hagen-Poiseuilleschen Strömungsgesetz abweichende Verhalten einmal zurückgeführt werden auf Quellung bzw. Solvatisierung der einzelnen Bentonitpartikeln und damit einhergehende Bildung von Pseudoaggregaten bzw. -strukturen in der Suspension, zum anderen kann es die Folge einer verschieden starken Ausrichtung der Bentonitplättchen während der Scherbeanspruchung sein. Welcher der beiden Faktoren die Hauptrolle spielt, ist schwierig zu entscheiden. Führt man daher die Messung in einem Medium durch, in dem der Na-Bentonit nur einen meßbar kleinen Quellbetrag aufweist, so sollte in diesem Falle die Abweichung vom Strömungsgesetz in erster Linie auf eine im Mittel verschieden starke Ausrichtung der anisodimensionalen Partikel zurückzuführen sein. Es wäre dies eine Methode zur Analyse beider das Fließen der Suspension bestimmenden Faktoren. Die hier mitgeteilten Ergebnisse sind in dieser Hinsicht nicht auswertbar, da der Na-Bentonit in Cyclohexanol zwar einen kleinen, aber noch immer merkbaren Quellbetrag aufweist. Trotzdem durch Kernhydrierung die OH-Gruppe im Cyclohexanol ihren Phenolcharakter zwar weitgehendst verloren hat, besitzt diese im vorliegenden Falle jedoch noch einen gewissen quellfördernden Einfluß. Die mitgeteilten Versuchsergebnisse gestatten aber trotzdem, den zu untersuchenden Bentonit genauer zu kennzeichnen, da es möglich wird, Suspensionen bis herauf zu etwa 40 Proz. noch einwandfrei im Rotationsviskosimeter messen zu können.

Die Untersuchungen wurden, wie eben erwähnt, in einem Rotationsviskosimeter durchgeführt, das in der Arbeit von H. Erbring und Mitarbeitern[4]) ausführlich beschrieben ist. Untersucht wurden ein amerikanischer Na-Bentonit (Wyoming-Bentonit), der ein natürlicher Na-Bentonit ist, sowie ein italienischer (Ponza-Bentonit) und ein deutscher (Bentonit von Geisenheim). Letztere sind künstlich in Na-Bentonit überführt. Sämtliche Produkte kamen in windgesichteter Feinheit zur Verwendung. Dimensionierung des Viskosimeters sowie Einfüllvolumen der zu untersuchenden Suspension sind aus der angeführten Veröffentlichung ersichtlich.

Die Ergebnisse sind tabellarisch und bildmäßig in Tabelle I—III sowie Fig. 1—3 wiedergegeben. In den Tabellen sind die Umdrehungszeiten des Außenzylinders sowie die Produkte aus Winkelgeschwindigkeit mal Ausschlagswinkel des Innenzylinders, welche Werte ein Maß für die Viskosität der Suspension darstellen, aufgeführt. Die angegebenen Zahlen sind auf eine Fadenlänge der Stahlsaite (Aufhängung des Innenzylinders) von 20 cm bezogen. (Die wirklichen Fadenlängen wurden jeweils so gewählt, daß der Ausschlagswinkel des Innenzylinders nicht mehr als 360° betrug). In den Figuren sind die Werte in logarithmischem Maßstab aufgetragen.

Man erkennt zunächst aus den Figuren, daß in allen Fällen die Bentonitsuspensionen in Cyclohexanol strukturviskos fließen und weiter-

[1]) Siehe insbesondere: U. Hofmann, K. Endell und D. Wilm, Angew. Chem. **47**, 539 (1934); W. Eitel, H. O. Müller und O. Radczewski, Ber. Dtsch. keram. Ges. **20**, 165 (1939); M. v. Ardenne, K. Endell und U. Hofmann, Ber. Dtsch. keram. Ges. **21**, 209 (1940); K. Endell, U. Hofmann, D. Wilm, Ber. Dtsch. keram. Ges. **14**, 407 (1933); K. Endell, E. Wagner, Jo. Endell, H. Lehmann, Die Gießerei **1942**, 145, 170.

[2]) Zum Beispiel C. Rossi, Kolloid-Z. **97**, 129, 304 (1941); H. Erbring, S. Broese und H. Bauer, Kolloid-Beih. **54**, 404 (1943) u. a.

[3]) H. Erbring, S. Broese und H. Bauer, Kolloid-Beih. **54**, 365 (1943).

[4]) H. Erbring, S. Broese und H. Bauer, Kolloid-Beih. **54**, 372 (1943).

Tabelle I. USA.-Bentonit.

Konzentration	Umdrehungszeit des äußeren Zylinders	Winkelgeschwindigkeit mal Ausschlagswinkel des Innenzylinders (bezogen auf eine Fadenlänge von 20 cm) μ_{20}
25 Proz.	5,3	610,56
	7,4	719,20
	12,5	1 010,00
	35,0	2 180,40
30 Proz.	5,3	1 219,0
	7,4	1 524,4
	12,5	2 250,0
	35,0	4 040,0
35 Proz.	5,3	2 724,2
	7,4	3 537,2
	12,5	5 325,0
	35,0	12 670,0
40 Proz.	5,3	6 487,2
	7,4	7 488,8
	12,5	11 400,0
	35,0	22 820,0

Tabelle II. Italienischer Bentonit.

25 Proz.	5,3	1 558,2
	7,4	1 731,6
	12,5	2 637,5
	35,0	5 270,0
27 Proz.	5,3	2 261,2
	7,4	2 989,6
	12,5	4 732,0
	35,0	12 040,0
30 Proz.	5,3	2 978,6
	7,4	4 010,8
	12,5	6 425,0
	35,0	16 520,0
32 Proz.	5,3	4 091,6
	7,4	5 994,4
	12,5	9 350,0
	35,0	23 520,0

Tabelle III. Deutscher Bentonit.

25 Proz.	5,3	394,3
	7,4	479,5
	12,5	700,0
	35,0	1 498,0
30 Proz.	5,3	943,4
	7,4	1 176,0
	12,5	1 715,0
	35,0	3 710,0
35 Proz.	5,3	1 992,8
	7,4	2 516,0
	12,5	3 782,5
	35,0	8 351,0
40 Proz.	5,3	5 724,0
	7,4	7 400,0
	12,5	11 000,0
	35,0	25 340,0

hin, daß entsprechend dem Ostwald-de-Waele-schen Exponentengesetz ausgezeichnete Linearität des Strukturgebietes vorliegt. Die Konzentrationen beim amerikanischen wie beim deut-

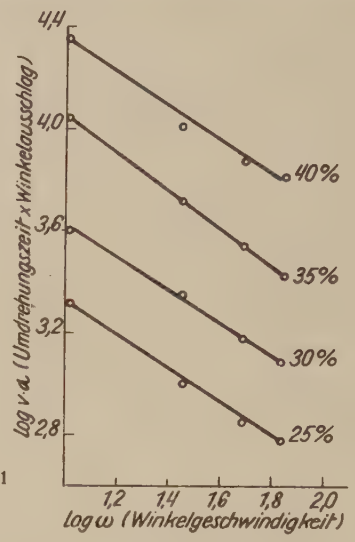


Fig. 1

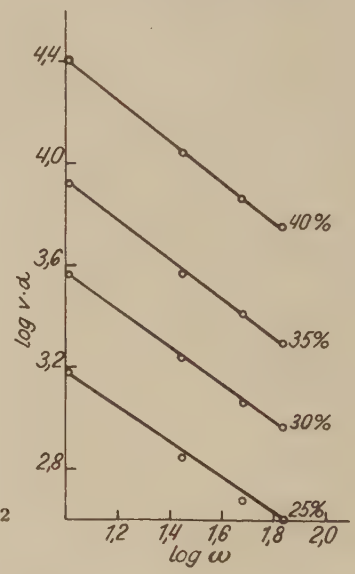


Fig. 2

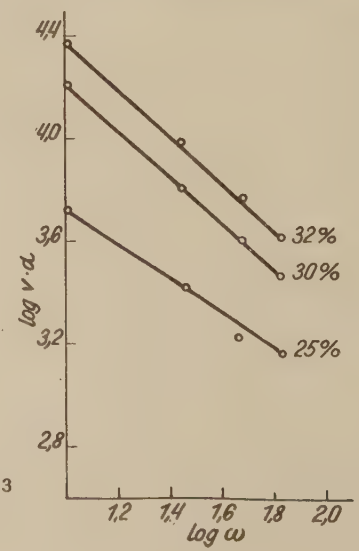


Fig. 3

schen Bentonit konnten über ein Gebiet von 25 bis 40 Proz. gemessen werden, was für die Bestimmung der Konzentrationsfunktion dieser Suspensionen zweifellos gegenüber Messungen in Wasser von Vorteil ist, in welch letzterem Medium man nur einen Meßbereich von wenigen Prozenten zur Verfügung hätte. Man hat daher in ersterem Falle eine bessere Vergleichsmöglichkeit der verschiedenen Bentonite untereinander. Der Kurvenverlauf zeigt an, daß der deutsche künstliche Bentonit praktisch die gleichen Werte aufweist wie der natürliche amerikanische. Dieses gleichartige Verhalten ist insofern von Interesse, als auch von anderen Untersuchungsmethoden her bekannt ist, daß in vieler Hinsicht der aktivierte deutsche Na-Bentonit aus Geisenheim sich dem amerikanischen weitgehend angleicht. Die Kurven für den untersuchten italienischen Na-Bentonit liegen am höchsten (Fig. 3). Da diesem Bentonit von Natur aus etwa 30 Proz. feinstverteilte Opal-Kieselsäure zugemischt ist, worauf auch der hellere Farbton dieses Produktes beruht, ist diese am höchsten verlaufende Kurve offenbar auf eine stärkere Aufquellung der Kieselsäurebeimischung in Cyclohexanol zurückzuführen. Der Enslin-Wert des Ponza-Bentonits liegt nämlich nur bei etwa 400—500, während, wie erwähnt, die beiden zuvor genannten einen solchen von etwa 600—800 aufweisen.

Noch anschaulicher geht das Verhalten der drei Bentonite aus den Figuren 4 und 5 hervor. In diesen Figuren sind die Konzentrationskurven dargestellt, und zwar bezieht sich die Fig. 4 auf die stärksten (Umdrehungszeit des Außenzylinders = 5,3 Sek.) und Fig. 5 auf die schwächsten (Umdrehungszeit = 35,0 Sek.) angewandten Schergeschwindigkeiten. Die Viskositätswerte sind aus Maßstabsgründen logarithmisch aufgetragen.

Man beobachtet, wie die Konzentrationskurven des USA.- und deutschen Bentonits nahe beieinander verlaufen — die Gerade des USA.-Bentonits liegt etwas oberhalb der des deutschen —, daß sich aber beide Kurven bei noch höheren Konzentrationen schneiden würden. Ein derartiger Schnittpunkt wird im Bereiche kleinster Scherbeanspruchungen auch innerhalb des hier zugänglichen Konzentrationsgebietes bereits erfaßt. Es bedeutet dies, daß der deutsche Bentonit sich in plastischer Hinsicht besonders vorteilhaft verhalten sollte. Der italienische Bentonit weist offenbar infolge der anwensenden Opal-Kieselsäure höhere Viskositätswerte auf.

Die voranstehenden Versuche sind durchgeführt worden mit dem Ziel einer möglichen

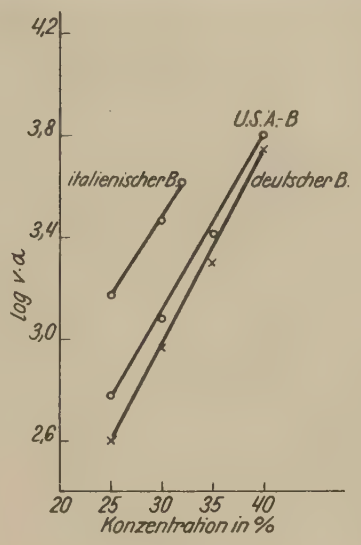


Fig. 4

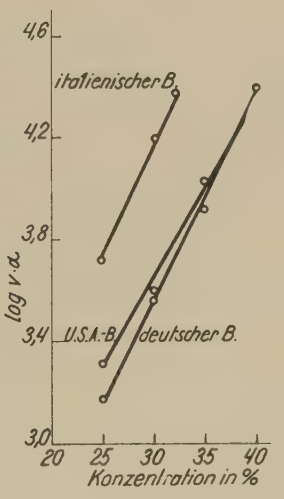


Fig. 5

Unterscheidung der drei Bentonite mittels viskosimetrischer Daten. Der Grund war die Prüfung ihres Einsatzes für hier nicht zu erwähnende Zwecke.

Zusammenfassung.

Es wurden rotationsviskosimetrische Messungen an drei Bentoniten durchgeführt, und zwar an einem natürlichen USA.-Bentonit (Wyoming), einem italienischen (Ponza) sowie einem deutschen aktivierten Bentonit (Geisenheim). Die Messungen wurden nicht in wässerigem Medium, sondern, um größere Konzentrationsbereiche erfassen zu können, in Cyclohexanol vorgenommen.

Aus dem chemischen Laboratorium der Fa. Dr. Madaus & Co., Radebeul/Dresden.

Über die Adsorption des Vitamins C.

Von A. Kuhn und H. Gerhard (Radebeul/Dresden).

(Eingegangen am 24. März 1943)

Problemstellung.

Die Adsorbierbarkeit der meisten Vitamine ist bereits studiert; diese Eigenschaft wurde für die präparative Darstellung oder für analytische Zwecke häufig verwendet. Unsere Kenntnisse über die Adsorbierbarkeit des Vitamins C (Askorbinsäure, im folgenden als AS bezeichnet) sind dagegen noch äußerst gering. Die Bearbeitung dieser Frage erschien uns erforderlich; die Kenntnis dieser Verhältnisse kann sowohl aus praktischen Erwägungen heraus nützlich sein — etwa zur Anreicherung oder Reinigung des Vitamins aus natürlichem Vorkommen — als auch aus theoretischen Gründen, z. B. hinsichtlich Oxydierbarkeit, Stabilität des Vitamins usw., vielleicht auch zur Kenntnis des natürlichen Bindungszustandes [Holtz[1]), Wachholder[2]), Fujita und Ebihara[3])]. Es lag nahe, zunächst die Adsorption an Kohle zu studieren, deren hohes Adsorptionsvermögen auch hier nach dieser oder jener Richtung von Nutzen sein konnte. Über die Einwirkung von a-Kohlen auf Vitamin C liegen zwei Bemerkungen in der Literatur vor. H. Vogel[4]) schreibt, daß a-Kohle Askorbinsäure durch Sauerstoffwirkung inaktivieren soll. Das Ergebnis der unten beschriebenen Versuche kann insoweit vorausgenommen werden, daß diese Bemerkung nicht ganz zutrifft: a-Kohle ohne besondere Vorbehandlung oxydiert das Vitamin C zur Dehydroaskorbinsäure; diese ist aber noch biologisch wirksam und — wie bekannt — durch Reduktion (z. B. mit H_2S) wieder in Askorbinsäure überführbar. Weiter benutzt Bukin[5]) mit Reduktionsmitteln vorbehandelte a-Kohle zur Entfernung von hochmolekularen Verunreinigungen aus Auszügen von Vitamin-C-reichen Naturprodukten. Nach unseren Erfahrungen werden dabei nicht unerhebliche Mengen Vitamin C mit adsorbiert und — trotz Vorbehandlung der Kohle — auch oxydiert.

Im folgenden wird zunächst über Versuche an a-Kohle und anschließend über Adsorptionsversuche an anderen Adsorptionsmitteln berichtet. Im besonderen wird dabei auf das Oxydationsvermögen der Kohle, seine Ursachen und auf Versuche zu dessen Beseitigung eingegangen.

[1]) P. Holtz und H. Walter, Klin. Wschr. **19**, 146 (1940); P. Holtz und Ch. Reichel Klin. Wschr. **19**, 461 (1940).

[2]) K. Wachholder und A. Okrent, Klin. Wschr. **19**, 532 (1940).

[3]) A. Fujita und T. Ebihara, Biochem. Z. **301**, 229 (1939).

[4]) H. Vogel, Chemie und Technik der Vitamine (Stuttgart 1940).

[5]) W. N. Bukin, Biochimija **6**, 199 (1941); ref. nach Ber. ges. Phys. u. exper. Pharm. **126**, 143 (1941).

A. Adsorption und Oxydation an a-Kohle.

1. Unbehandelte Kohle.

Schüttelt man eine wässerige AS-Lösung — zweckmäßig unter Zusatz von HPO_3 — mit Kohle, so findet man im Filtrat einen Teil der AS direkt wieder. Reduziert man diese Lösung mit H_2S, so erhöht sich die Menge der Askorbinsäure: d. h. ein Teil der Askorbinsäure ist oxydiert worden zur Dehydroaskorbinsäure (im folgenden Dehydro-AS genannt). Die Kohle hat also AS adsorbiert, einen Teil davon oxydiert und wiederum einen Teil davon an die Lösung abgegeben.

Quantitativ ergibt sich folgendes: Zur quantitativen Untersuchung der Adsorption wurden metaphosphorsaure Lösungen, die 5 bis 50 mg-Proz. Vitamin C enthielten, mit je der gleichen Menge Kohle eine Minute behandelt. Im Filtrat wurde durch Titration mit Dichlorphenol-Indophenollösung (im folgenden als D.I. bezeichnet) der Anteil der AS und in einem aliquoten Teil nach Reduktion der Dehydro-AS mit H_2S das Gesamtvitamin bestimmt.

Da die AS in destilliertem (auch bidestilliertem) Wasser infolge von Autoxydation außerordentlich unbeständig ist, ist eine Untersuchung der Adsorption in Wasser allein nicht durchführbar. Die Verwendung von Metaphosphorsäure ist deshalb für eine genügende Stabilisierung erforderlich. Metallspuren, besonders Kupfer, werden hierdurch komplex gebunden. Ein Ersatz der Metaphosphorsäure wäre durch H_2S-Wasser denkbar. Unsere Untersuchung in diesem Medium zeigte jedoch, daß hierdurch keine befriedigenden Adsorptionskurven zu erhalten waren.

Die Tabellen Ia und Ib geben die bei der Adsorption an unbehandelter Kohle gefundenen Zahlen.

Tabelle Ia. Adsorption von Vitamin C an unbehandelter Kohle (Carbo med. Merck) in 2proz. Metaphosphorsäure.
0,1 g Kohle für 100 ccm Lösung. Temp. 20° C.

mg Askorbinsäure in 100 ccm		
Anfangskonzentration c	Gesamtaskorbinsäure im Filtrat $c-x$	adsorbierte Menge x
6,16	2,42	3,47
6,82	2,42	4,40
8,15	2,86	5,29
9,25	3,08	6,17
10,34	3,08	7,26
15,20	4,85	10,35
20,48	7,26	13,22
25,38	9,90	15,48

Tabelle Ib. Oxydierte Anteile von AS im Filtrat des Adsorptionsversuches der Tabelle Ia.

mg Askorbinsäure in 100 ccm				
Anfangskonzentration	im Filtrat direkt bestimmbar = nicht oxydierte Askorbinsäure	oxydierte Askorbinsäure im Filtrat $(c—x)—n$	Proz. oxydierte Askorbinsäure im Filtrat berechnet auf	
c	n	d	c	$c—x$
6,16	0,66	1,76	28,6	72,7
6,82	0,66	1,76	25,8	72,7
8,15	1,10	1,76	21,6	61,5
9,25	1,32	1,76	19,0	57,1
10,34	1,32	1,76	17,0	57,1
15,20	2,64	2,20	14,5	45,4
20,48	4,18	3,08	15,0	42,4
25,38	6,16	3,74	14,7	37,8

Ergebnis der Adsorption an unbehandelter Kohle.

a) Behandelt man die gefundenen Zahlen der adsorbierten Menge x und der Gleichgewichtskonzentration $(c—x)$ (Tabelle Ia) nach der Boedeckerschen Exponentialformel, so liefert die Logarithmierung keine lineare Proportionalität. Im Kurvenbild tritt an Stelle der Geraden eine Kurve ähnlich der nichtlogarithmierten Adsorptionskurve auf.

b) Tabelle Ib zeigt, daß die Askorbinsäure z. T. durch die Kohle oxydiert wurde. Es wird prozentual um so mehr Askorbinsäure oxydiert, je weniger Askorbinsäure vorhanden ist. Welche Schlüsse daraus zu ziehen sind, wird weiter unten noch erörtert.

Zwischen der oxydierten Menge d und der Gleichgewichtskonzentration $(c—x)$ konnte eine Beziehung etwa nach Art der Exponentialformel nicht ermittelt werden; desgleichen war eine entsprechende Beziehung zwischen d und der adsorbierten Menge x nicht festzustellen.

2. Die Ursachen der Oxydation der Askorbinsäure.

Es ist bekannt, daß die Askorbinsäure leicht einer Oxydation unterliegt. In wässeriger Lösung erleidet sie eine schnelle Autoxydation durch den im Wasser gelösten Sauerstoff. Diese Autoxydation wird durch Schwermetallspuren, wie z. B. Eisen und insbesondere Kupfer, katalytisch vermittelt. Soweit es sich bei diesen Versuchen um Kupfer handelt, ist dessen Wirkung durch die Verwendung von Metaphosphorsäure ausgeschaltet, da solche Lösungen der Askorbinsäure innerhalb der Versuchszeit praktisch unverändert bleiben. Wenn nun in Gegenwart von Kohle eine starke Oxydation auch in metaphosphorsaurer Lösung eintritt, so muß dafür der von der Kohle adsorbierte Sauerstoff verantwortlich gemacht werden. Da erfahrungsgemäß die Kohle stets Eisen enthält, war weiter damit zu rechnen, daß dieses katalytisch Sauerstoff übertragen würde.

3. Eisengehalt der verwendeten Kohle.

Wir untersuchten deshalb die zur Anwendung kommende Kohle auf ihren Eisengehalt, der zu 0,18 Proz. Fe berechnet auf die Kohle ermittelt wurde, bei einem Gesamtaschengehalt von 1,455 Proz. (Eisenbestimmung kolorimetrisch in der Asche mittels Rhodanammon.)

Wichtiger war indessen das mit Salzsäure ablösbare Eisen, das zu 0,11 Proz. (berechnet auf die Kohle) gefunden wurde. (Kolorimetrisch bestimmt.) Es läßt sich also der überwiegende Teil des Eisens (61 Proz.) mit 5proz. Salzsäure entfernen. Eine so vorbehandelte Kohle zeigte noch ein erhebliches Oxydationsvermögen (siehe Tabelle III, Versuch b), wenn auch die Oxydation geringer als in der nicht behandelten Kohle war. Sie war unter den in Tabelle III angegebenen Bedingungen von 90 Proz. auf 58,5 Proz. gefallen.

4. Vorbehandlung der Kohle mit Reduktionsmitteln.

I. Natriumhydrosulfit.

Wenn also die Entfernung des Eisens nicht völlig zur Verhinderung der Oxydation ausreicht, so muß versucht werden, noch den vorhandenen Sauerstoff zu entfernen. Dazu verwendeten wir zunächst Natriumhydrosulfit ($Na_2S_2O_4$). Wir untersuchten zuerst, ob mit $Na_2S_2O_4$ allein eine Verhinderung der Oxydation zu erzielen wäre. Die Ergebnisse sind der Kürze halber in Tabelle II wiedergegeben. Bei den Versuchen a—e haben wir die Kohle nach der Behandlung getrocknet und dann zum Adsorptionsversuch verwendet. Bei den Versuchen f und g wurde die Kohle feucht abgewogen und aus dem gleichzeitig ermittelten Wassergehalt die Kohlenmenge berechnet.

Ergebnis der Vorbehandlung mit $Na_2S_2O_4$.

a) Durch Behandlung allein mit Na-hydrosulfit wird die Oxydationsfähigkeit verringert.

b) Beläßt man die Kohle im feuchten Zustand, dann wird die Oxydationsfähigkeit stärker verringert. Versuche f und g.

c) Beim Trocknen wird wieder soviel Sauerstoff aufgenommen, daß der Vorbehandlungseffekt weitgehend aufgehoben wird.

Die Verbindung der Vorbehandlung der Kohle mit Salzsäure und dann mit Na-hydrosulfit gab erwartungsgemäß den größten Effekt, wie die Versuche c in Tabelle III zeigen. Es gelang uns allerdings nicht immer, die Oxydation auf den Wert Null zu bringen. Mit einer derart vorbereiteten Kohle wurden die eigentlichen Adsorptionsversuche (siehe unten Abschnitt 5) durchgeführt.

Tabelle II. Einfluß der Natriumhydrosulfitbehandlung von Kohle auf deren Oxydationsfähigkeit gegenüber Askorbinsäure.

	Gramm angewandte Kohle für 100 ccm Lösg	Behandlungsart	AS-Anfangskonzentration = c mg-Proz.	nicht adsorbierte AS im Filtrat: direkt titrierbar	nach Reduktion titrierbar = Gesamt-AS	Proz. oxydiert (des nicht adsorb. Anteils)
a)	0,5	unbehandelte Kohle	26,4	0,8	4,7	81,0
b)	0,5	mit 5proz. $Na_2S_2O_4$-Lösung in der Kälte behandelt, mit H_2O ausgewaschen und getrocknet	27,2	1,7	4,3	60,5
c)	0,5	wie b) reduziert, aber mit HPO_3 und H_2O ausgewaschen und getrocknet	25,0	1,2	4,3	72,0
d)	0,5	mit 20proz. $Na_2S_2O_4$-Lösung behandelt, mit Säure und Wasser gewaschen und getrocknet	23,8	1,3	5,5	76,0
e)	0,5	mit 20proz. $Na_2S_2O_4$-Lösung gekocht und weiter wie d) verfahren	23,8	1,6	4,0	60,0
f)	0,29	die Kohle wie unter e) behandelt, jedoch die abgesaugte Kohle feucht zur Adsorption verwandt	25,0	1,6	1,6	0
	0,29	Wiederholung mit neu hergestellter Kohle	18,3	0,5	0,6	16,7
g)	0,5	mit 20proz. $Na_2S_2O_4$-Lösung gekocht und mit HPO_3 und Wasser durch wiederholtes Zentrifugieren ausgewaschen. Die feuchte Kohle direkt verwandt	24,4	0,9	2,1	52,4

II. Andere Vorbehandlungsmittel.

Wir versuchten die Vorbehandlung der Kohle zum Zwecke der Oxydationsverhinderung noch mit folgenden anderen Mitteln:

Hydrazinsulfat.

Die Verminderung der Oxydationsfähigkeit blieb gering. Tabelle III, Versuche f und g.

Natriumsulfid.

Die mit HCl vorbehandelte Kohle wurde mit 5proz. Na-Sulfid-Lösung behandelt und dann mit Wasser ausgewaschen. Das Oxydationsvermögen war dann nur noch sehr gering (7,1 Proz.). Versuch m in Tabelle III. Der quantitative Adsorptionsversuch mit AS ergab keine Gültigkeit der Boedeckerschen Adsorptionsformel, während die Adsorption der Dehydro-AS allein an derart vorbehandelter Kohle dieser Formel gehorcht.

Alkalische Zuckerlösung.

Der Wirkstoff ist hier in erster Linie das Glukoredukton. Ein besonderer Effekt war im Gegensatz zu Bukin[6]) nicht zu erzielen: Versuch l in Tabelle III.

Alkohol.

Weder direkte Behandlung mit Alkohol noch eine solche nach Vorbehandlung mit HCl und $Na_2S_2O_4$ gaben eine Verminderung des Oxydationsvermögens. Versuche Tabelle IIId und e.

Oxalsäure.

Im Hinblick auf die bekannte oxydative Zersetzung der Oxalsäure schien es möglich, den von der Kohle adsorbierten Sauerstoff durcn Vorbehandlung mit Oxalsäure zu verbrauchen, so daß dann keine Oxydation der Askorbinsäure eintreten sollte. Trotz Kochen der Kohle mit Oxalsäure war die Oxydationsfähigkeit der Kohle nicht beseitigt. Tabelle III, Versuch a.

Wasserstoff.

Die Verdrängung des adsorbierten Sauerstoffes durch Wasserstoff mittels wiederholtem Evakuieren gab kein befriedigendes Ergebnis, vgl. Tabelle III, Versuche h und i.

III. Vergiftung der Kohle durch Urethan.

Es ist bekannt, daß die Oxydation der Oxalsäure durch Kohle von Urethan gehemmt wird. Wir untersuchten daher, ob Urethan die gleiche Erscheinung auch bei der Oxydation der Askorbinsäure durch Kohle bewirkt. Wie der in Tabelle III unter k wiedergegebene Versuch zeigt, war kein besonderer Effekt zu erzielen, d. h. bei einer vorbehandelten Kohle ist eine Vergiftung nicht zu erzielen.

5. Adsorption an vorbehandelter Kohle.

Mit der mit Salzsäure und Natriumhydrosulfit behandelten Kohle wurde der Adsorptionsversuch Tabelle IV durchgeführt

Ergebnis des Versuches.

a) Die Adsorption von Askorbinsäure an vorbehandelter Kohle folgt der Boedeckerschen Adsorptionsformel, wie die Übereinstimmung der gefundenen adsorbierten Menge x mit den berechneten Mengen zeigt. Demgemäß ergibt die Logarithmierung eine lineare Proportionalität zwischen

[6]) Siehe Fußnote 5.

Tabelle III. Einfluß verschiedener Vorbehandlungen von Kohle auf deren Oxydationsfähigkeit gegenüber Askorbinsäure.

	Gramm angewandte Kohle für 100 ccm Lösg Aus d. H_2O-Gehalt ber.	Behandlungsart der Kohle	AS-Anfangskonzentration = c mg-Proz.	nicht adsorbierte AS: direkt titrierbar	nicht adsorbierte AS: mg-Proz. nach Reduktion titrierbar = Gesamt-AS	nicht adsorbierte AS: Proz. oxydiert (des nicht adsorb. Anteils)
a)	0,5	mit 10proz. Oxalsäurelösung dreimal gekocht, mit Wasser und HPO_3 ausgewaschen	20,00	0,13	4,32	97,0
b)	0,29	mit 5proz. Salzsäure dreimal ausgekocht, ausgewaschen	17,48	3,95	9,52	58,5
	0,29	Wiederholung	19,48	1,55	7,31	78,8
c)	0,29	mit Salzsäure behandelt; anschließend mit 20proz. $Na_2S_2O_4$-Lösung aufgekocht, mit Wasser und HPO_3 ausgewaschen	19,30	2,18	3,32	34,4
	0,29	Wiederholung	19,31	3,74	3,88	3,6
d)	0,29	Ein Teil der vorhergehend gereinigten Kohle wurde weiter mit 96proz. Alkohol ausgewaschen	19,60	1,41	6,87	79,5
e)	0,29	unvorbehandelte Kohle wurde mit 96proz. Alkohol, dann mit Wasser und Metaphosphorsäure gewaschen	18,77	1,06	4,38	75,8
f)	0,5	mit kalt gesättigter Hydrazinsulfatlösung aufgekocht und durch wiederholtes Zentrifugieren ausgewaschen	24,2	0,8	2,2	63,5
g)	0,29	mit kalt gesättigter Hydrazinsulfatlösung aufgekocht, ausgewaschen und abgesaugt	24,6	0,6	1,5	60,0
h)	3,33	Entfernung des adsorbierten Sauerstoffes der Kohle durch wiederholtes Evakuieren und Sättigen mit Wasserstoff	22,5	0,6	2,2	72,9
i)	0,95	die Kohle in Wasser unter Einleiten von Wasserstoff gekocht und vor der Nutsche abgesaugt	22,5	0,6	4,4	86,5
k)	0,3	zur Kohle c) wurde 20 mg Äthylurethan gegeben	22,95	5,87	8,27	29,0
l)	0,3	die Kohle mit Salzsäure gereinigt und mit alkalischer Reduktonlösung (aus Traubenzucker) behandelt	25,5	3,8	8,26	56,7
m)	0,3	mit HCl gereinigte Kohle längere Zeit mit 5proz. Natriumsulfidlösung stehen gelassen und dann ausgewaschen	25,9	3,38	3,64	7,1

Tabelle IV. Adsorption von AS an vorbehandelter Kohle.
Angewandte Kohlenmenge für 100 ccm Askorbinsäurelösung: 1 g feuchte Kohle (H_2O-Gehalt = 70,9 Proz.) = 0,291 g Trockenkohle. $K = 1{,}55$; $n = 1{,}28$.

	mg Askorbinsäure in 100 ccm Lösung					Proz. oxydierte AS	
Anfangskonzentr. c	im Filtrat direkt bestimmt	Gesamt-Vitamin C $c-x$	oxydierte AS	adsorbierte AS (gefunden) x	adsorbierte AS (berechnet) x	auf Anfangsgehalt berechnet	auf $c-x$ berechnet
43,5	6,82	12,45	5,63	31,05	39,07	12,95	45,25
29,0	2,20	7,10	4,90	21,9	19,93	16,9	69,0
17,4	1,3	4,75	3,45	12,65	11,38	19,8	72,6
14,5	0,76	4,53	3,77	10,17	10,71	26,0	83,2
5,8	0,08	2,00	1,92	3,8	3,76	33,1	95,6

der adsorbierten Menge x und der Gleichgewichtskonzentration $c-x$, wie Kurve 1 in Fig. 1 zeigt.

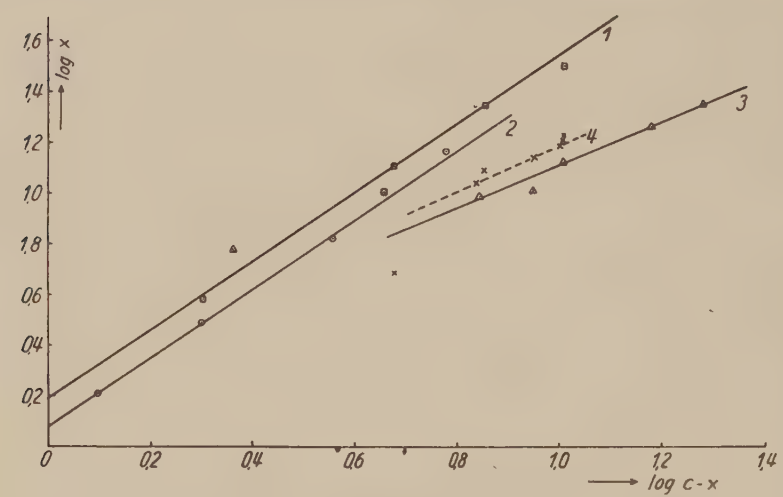


Fig. 1. Adsorption von Askorbinsäure an vorbehandelten Kohlen in logarithmischer Darstellung.
Kurve 1: Vorbehandlung mit HCl und $Na_2S_2O_4$.
Kurve 2: Vorbehandlung nur mit $Na_2S_2O_4$.
Kurve 3: Adsorption von Dehydroaskorbinsäure.
Kurve 4: Adsorption von Askorbinsäure.

b) Für die Boedeckersche Formel

$$x = K \cdot (c - x)^n$$

ergeben sich die Konstanten $K = 1{,}55$ und $n = 1{,}28$.

Für n wird hierbei ein solch hoher Wert gefunden, wie er sonst für die üblichen Adsorptionsvorgänge nicht beobachtet wird. Die Berechnung ist ohne Berücksichtigung der Tatsache erfolgt, daß sowohl AS als auch Dehydro-AS adsorbiert werden. Die Werte von K und n beziehen sich demgemäß auf die Summe der beiden adsorbierten Stoffe. Wieviel von den beiden Stoffen im einzelnen adsorbiert ist, wird weiter unten erörtert.

c) Für die Adsorption von AS und Dehydro-AS ergaben sich in analogen Versuchen an einer nur mit Na-Hydrosulfit vorbehandelten Kohle $K = 1{,}18$ und $n = 1{,}38$ (für 0,29 g Kohle) bzw. 1,6 (für 0,31 g Kohle). Kurve 2 in Fig. 1 (für 0,29 g Kohle) zeigt auch hier die Gültigkeit der Boedeckerschen Adsorptionsformel mit einem sehr ähnlichen Wert für n wie bei der mit HCl vorbehandelten Kohle.

Vergleicht man die oxydierten Anteile nach Tabelle IV mit den hier aus Gründen der Raumersparnis nicht wiedergegebenen Versuchen an einer noch eisenhaltigen Kohle, so muß man feststellen, daß das Eisen einen recht geringen Einfluß hat. Die Oxydation ist offensichtlich weitaus stärker durch den Sauerstoff bedingt, der nach den Versuchsbedingungen von vornherein auf der Kohle bleibt oder während des Versuches auf die Kohle übertragen wird (siehe dazu Abs. B, Oxydationsgeschwindigkeit).

d) Um einen Einblick in die Adsorption der AS und der Dehydro-AS zu erhalten, wurde zunächst die Adsorption der Dehydro-AS allein bestimmt bei gleicher Vorbehandlung der Kohle (Herstellung der Dehydro-AS: Oxydation der AS mit der berechneten Menge Chinon in metaphosphorsaurer Lösung und Entfernung des Hydrochinons mittels Äther.)

Wir fanden die in Tabelle V angegebenen Zahlen. Die logarithmierten Werte sind in Fig. 1 als Kurve 3 wiedergegeben. Sie genügen der Boedeckerschen Exponentialformel. Es zeigt sich, daß $n = 0{,}798$ für Dehydro-AS wesentlich kleiner als bei der AS+Dehydro-AS ist. Aus den Zahlen der Tabelle IV und V kann man gut angenähert nunmehr die Adsorption der AS aus der Differenz der adsorbierten Mengen x berechnen (durch Interpolation der aus den Tabellen IV und V entwickelten Kurven). Die gefundenen Werte sind in Fig. 1 als Kurve 4 eingetragen. Es ergibt sich eine Kurve, aus der man auf einen Wert von n schließen kann, der im untersuchten Konzentrationsbereich sehr nahe dem der Dehydro-AS kommt. Da der Wert $K = 2{,}3$ aber größer ist als der für Dehydro-AS = 2,05, wird die AS etwas stärker adsorbiert als die Dehydro-AS. Damit wird das Auftreten der Dehydro-AS im Filtrat der Adsorptionsversuche erklärt, indem die aus der AS gebildete Dehydro-AS wieder desorbiert wird.

Tabelle V. Adsorption der Dehydroaskorbinsäure.
0,5 g mit $Na_2S_2O_4$ behandelter Kohle auf 50 ccm (H_2O-Gehalt = 69,8 Proz. = 0,15 g trockene Kohle).

Anfangskonzentration c	mg Vitamin C in 100 ccm: Vitamin C im Filtrat $(c-x)$	Adsorbierte Menge x (gefunden)	x berechnet
8,25	2,3	5,95	4,02
16,5	6,9	9,6	9,64
20,6	8,9	11,7	11,83
24,7	11,6	13,1	14,52
33,0	15,0	18,0	17,95
41,2	19,3	21,9	21,93

B. Oxydationsgeschwindigkeit.

Wie der Adsorptionsversuch zeigt, wird prozentual um so mehr Askorbinsäure oxydiert, je geringer die Anfangskonzentration ist. Da es uns bisher nicht gelungen ist, die gesamte adsorbierte

AS und Dehydro-AS wieder von der Kohle herunterzulösen, ist im Augenblick keine Möglichkeit gegeben, den jeweils verbrauchten Sauerstoff und die Oxydation der Dehydro-AS zu berechnen.

Um einen näheren Einblick in die Verhältnisse zu gewinnen, versuchten wir die Oxydationsgeschwindigkeit zu bestimmen. Zu diesem Zweck brachten wir in die metaphosphorsaure Lösung der AS Kohle ein und bestimmten nach verschiedenen Zeiten die oxydierte Menge. Der Versuch wurde so durchgeführt, daß für jeden Zeitpunkt ein neues Kölbchen verwendet wurde, um bei dem Abpipettieren nicht das Verhältnis zwischen Kohle und AS zu verschieben. Es zeigte sich, daß nach 5 Minuten die Oxydation beendet ist. Eine weitere Oxydation tritt unter den hier gewählten Versuchsbedingungen nicht ein.

Diese Betrachtung gilt aber nur, solange kein neuer Sauerstoff zugeführt wird. Führt man den Versuch so durch, daß man aus dem Reaktionskolben ständig Proben entnimmt und dauernd Luft durchleitet, so tritt ein ständiger Abfall an direkt bestimmbarer AS ein, während bei dem zum Vergleich durchgeführten Versuch ohne Kohle die AS nicht oxydiert wird. Es wird also beim Luftdurchleiten von der Kohle Sauerstoff aufgenommen und an die AS übertragen. Die Verhältnisse sind also denen der Oxydation von Oxalsäure an Kohle ähnlich. Auch die Dehydro-AS wird in Gegenwart von Kohle weiter zersetzt, während ohne Kohle die Dehydro-AS (in Gegenwart von Metaphosphorsäure) viel beständiger ist.

C. Verschiedene andere Adsorbentien.

Auch im Hinblick auf praktische Fragen war es interessant, nachzuprüfen, wie sich andere Adsorptionsmittel verhalten. Die Ergebnisse sind in Tabelle VI niedergelegt.

Tabelle VI. Verhalten von Askorbinsäure und askorbinsäurehaltigen Auszügen aus Naturstoffen gegenüber Adsorptionsmitteln.

Metaphosphorsaure Lösungen oder Auszüge	mg-Proz. Askorbinsäure Anfangskonzentration	Adsorptionsmittel pro 100 ccm	nicht adsorbierte AS direkt bestimmbar	nicht adsorbierte AS nach Reduktion bestimmbar = Gesamt-AS
Askorbinsäure	10,7	2 g Frankonit	10,6	
Zitronen-Auszug	16,2	2 g Frankonit	14,3	16,0
Askorbinsäure	6,5	2 g Bentonit	6,0	7,5
Zitronen-Auszug	14,5	2 g Bentonit	12,1	15,3
Askorbinsäure	11,4	2 g Floridin	11,3	
Apfelsinen-Auszug	16,6	2 g Floridin	14,5	16,7
Askorbinsäure	8,3	2 g Fullererde	7,4	7,3
Zitronen-Auszug	18,4	2 g Fullererde	14,2	14,2

Die Versuche zeigen, daß die hier angeführten Adsorptionsmittel das Vitamin C nicht adsorbieren, wohl aber schwach oxydieren. Fullererde oxydiert nicht, adsorbiert aber schwach. Das ist zu beachten, wenn man solche Adsorptionsmittel auf Grund dieser Beobachtung zur Entfärbung von Vitamin-C-haltigen Lösungen benützen will. Man muß dann stets wieder reduzieren. Lösungen von natürlichen Vitamin-C-haltigen Stoffen verhielten sich nicht anders als reine Lösungen der AS.

Zusammenfassung.

1. Unbehandelte Kohle adsorbiert Askorbinsäure unter gleichzeitiger Oxydation. Die Adsorption folgt nicht der Boedeckerschen Adsorptionsformel.

2. Durch Vorbehandlung mit Reduktionsmitteln läßt sich die Oxydation stark vermindern. Besonders geeignet sind Na-hydrosulfit ($Na_2S_2O_4$) und Na-sulfid.

3. Der Einfluß des Eisens der Kohle auf die Oxydation ist weniger bedeutend, vielmehr überträgt die Kohle direkt Sauerstoff auf die Askorbinsäure.

4. An mit Na-hydrosulfit vorbehandelter Kohle wurde die Adsorption von Askorbinsäure und Dehydroaskorbinsäure entsprechend der Boedeckerschen Formel

$$x = K \cdot (c - x)^n$$

gefunden (Fig. 1). Für Askorbinsäure + Dehydroaskorbinsäure:

$K = 1{,}55$ und $n = 1{,}28$ (Kurve 1)

für Dehydroaskorbinsäure:

$K = 2{,}05$ und $n = 0{,}798$ (Kurve 3)

daraus für Askorbinsäure berechnet

$K \sim 2{,}3$ und $n \sim 0{,}8$ (Kurve 4).

Infolge der geringen Adsorption der Dehydroaskorbinsäure findet sich diese im Filtrat neben der Askorbinsäure.

5. Floridin, Bentonit und Frankonit adsorbieren die Askorbinsäure in metaphosphorsaurer Lösung praktisch in den verwendeten Mengen nicht, oxydieren diese aber etwas. Fullererde adsorbiert etwas, ohne dabei zu oxydieren.

Aus dem Forschungslaboratorium der AEG.-Elektrochemie G. m. b. H., Berlin.

Kapillaraktivität und kolloide Gase.

Von R. Auerbach (Berlin). (Eingegangen am 26. März 1943)

1. Einleitung.

Gasdispersionen zeichnen sich vor allen übrigen Systemen durch den einfachen Aufbau ihrer dispersen Phase aus. Sie lassen deshalb auch in ihrem physikalisch-chemischen Verhalten besonders einfache Verhältnisse erwarten.

Im folgenden wird der Einfluß kapillaraktiver Stoffe auf Zustandsänderungen derartiger Systeme gezeigt. Untersucht wurden dabei ihre Herstellung durch Dispersion und Kondensation sowie ihre Vernichtung durch Koagulation und Dissolution.

2. Dispersion.

Der Einfluß sogenannter Emulgatoren auf die Herstellung von Emulsionen ist seit langem bekannt. Auch die Herstellung von Gasdispersionen wird durch kapillaraktive Stoffe, wie Seifen, Amylalkohol, Türkischrotöl und anderer synthetischer Stoffe, gefördert[1]). Ihr Einfluß zeigt sich bei den verschiedenartigsten Rührwerken, Injektoren usw., mit deren Hilfe man durch Dispersion Gase zerteilen kann. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß bei Verwendung kapillaraktiver Stoffe die Ersparnis an Antriebsleistung — bezogen auf gleichen Durchsatz und Dispersitätsgrad — größer ist als der Verringerung der Oberflächenspannung entspricht.

3. Kondensation.

Die verschiedenen Möglichkeiten der Herstellung von Gasdispersionen mittels Kondensationsverfahren wurden früher beschrieben [R. Auerbach[2])]. An zwei Beispielen soll der fördernde Einfluß kapillaraktiver Zusätze gezeigt werden.

Kavitation bedeutet kolloidchemisch die stationäre Erzeugung eines dispersen Systems durch Kondensation, mit einem zwangsläufig räumlich und zeitlich folgendem Dissolutionsvorgang. Es ist dabei gleichgültig, ob wir von gasfreien oder gashaltigen Flüssigkeiten ausgehen.

Es wurde gefunden[3]), daß kapillaraktive Stoffe das Eintreten der Kavitation, d. h. den Beginn der Kondensation, fördern. Aber auch die Kondensationsgeschwindigkeit, mit der Luft bei starkem Kavitieren aus Wasser entbunden wird, kann durch kleinste Konzentrationen kapillaraktiver Stoffe gefördert werden, wie Fig. 1 zeigt. Als Zusatz wurde hier ein synthetisches Erzeugnis — Cyclanon L von I. G. Farbenindustrie — verwandt, das sich bei der Herstellung disperser Gase in zahlreichen früher untersuchten Fällen bewährt hat.

Als weiteres Beispiel sei der Einfluß kapillaraktiver Stoffe bei Entgasungsvorgängen, z. B. von lufthaltigem Wasser, gezeigt. Auch hier hat man es mit Kondensation zu tun, bei der zunächst molekular gelöstes Gas durch Anwendung von Unterdruck in den dispersen Zustand versetzt wird. Qualitativ läßt sich der Einfluß demonstrieren, wenn man zwei Glaskolben mit lufthaltigem Wasser (z. B. Leitungswasser) gleichzeitig an eine Wasserstrahlpumpe anschließt, nachdem man einer Wasserprobe z. B. 0,1 Proz. 1-Amylalkohol zugesetzt hat. In letzterem Kolben geht die Entgasung früher und intensiver vor sich. In einer barometerähnlichen Anordnung läßt sich der Effekt quantitativ verfolgen (Fig. 2). Hierbei wurde die entbundene Luftmenge gemessen, nachdem die Wasserprobe (je 50 ccm) jeweils 5 Minuten dem betreffenden Vakuum ausgesetzt wurde. Der Erfolg tritt nur in kleinen Konzentrationen kapillaraktiver Zusätze auf

4. Koagulation.

Die Stabilisierung disperser Systeme infolge Anreicherung kapillaraktiver Stoffe in ihrer Grenzfläche ist bekannt. Sie beruht teils auf der polaren Orientierung in der Grenzfläche (Langmuir, Harkins u. a.), teils auf dem verminderten Koagulationsbestreben, das sich aus der herabgesetzten Oberflächenspannung ergibt.

5. Dissolution.

Bei der Herstellung disperser Gase durch Kavitation wurde gefunden, daß derartige Systeme unter geeigneten Bedingungen durch kapillaraktive Zusätze, wie z. B. das obenerwähnte Cyclanon L, längere Zeit (mehrere Minuten) stabil bleiben, während sonst die Rückbildung des homogenen Zustandes unter Dissolution der dispersen gasförmigen Phase in Bruchteilen von Sekunden erfolgt [R. Auerbach[4])].

Mit einer anderen Versuchsanordnung [R. Auerbach[5])] wurde die Länge der sichtbar trüben Zone an einem kavitierenden Venturi beobachtet als Maßstab für die Stabilität der ent-

[1]) R. Auerbach, Kolloid-Z. **80**, 1 (1937); Z. techn. Physik **19**, 561 (1938).
[2]) Siehe Fußnote 1.
[3]) R. Auerbach, Chem. Technik **15**, 107 (1942).
[4]) Siehe Fußnote 1.
[5]) Siehe Fußnote 2.

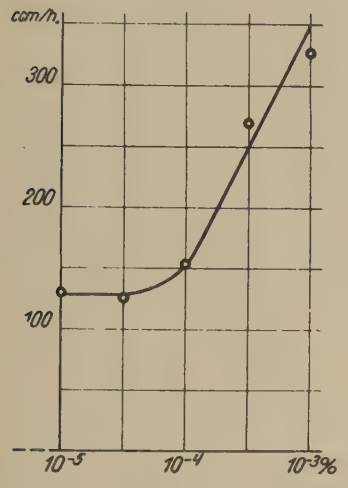


Fig. 1

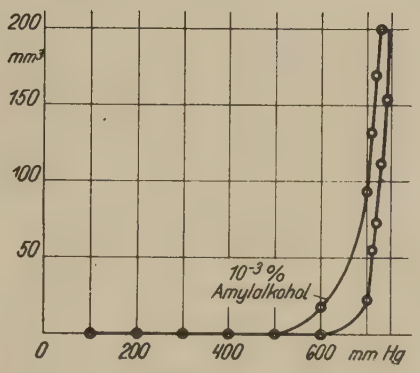


Fig. 2

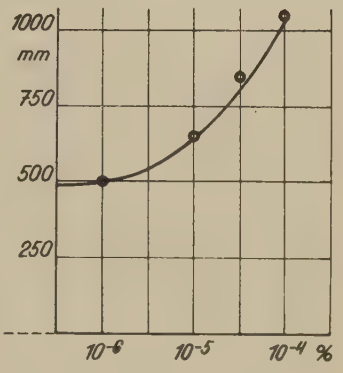


Fig. 3

standenen Gasdispersionen. Es zeigte sich, daß kapillaraktive Stoffe, z. B. i-Amylalkohol, die Dissolutionsdauer (Länge der trüben Zone) schon in kleinsten Konzentrationen heraufsetzen. Fig. 3 zeigt das analoge Ergebnis bei Verwendung des erheblich wirksameren Cyclanon L. Die Ergebnisse hängen im übrigen von Temperatur, Druck, Gasgehalt des Wassers u. a. ab[6]).

Ein weiterer besonders einfacher Versuch zeigt in gleicher Weise den Einfluß kapillaraktiver Stoffe auf die Dissolution. Leitet man gasförmige Kohlensäure in verdünnte, z. B. 0,1 proz. Kalilauge ein und bestimmt die Zeit, bis Phenolphthalein infolge Dissolution der Kohlensäure entfärbt wird, so findet man ebenfalls eine Verlangsamung des Vorganges, z. B. durch i-Amylalkohol (Fig. 4).

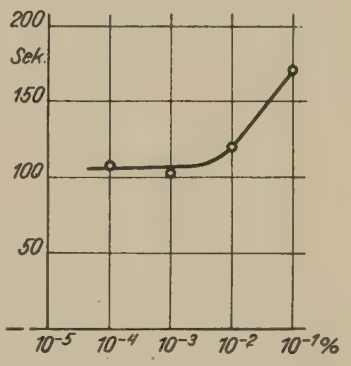


Fig. 4

6. Theoretische Betrachtungen.

Die Ergebnisse der voranstehenden Abschnitte sind in der Tabelle I zusammengefaßt.

Tabelle I.

Dispersitätsgrad →		
grob	kolloid	molekular
Dispersion	Entstehung wird gefördert	Kondensation
Koagulation	Vernichtung wird gehemmt	Dissolution

Bemerkenswert ist das in bezug auf Dispersitätsänderung antagonistische Verhalten kapillaraktiver Stoffe. Es wird erklärlich, wenn man ein Maximum der Oberflächenenergie im kolloiden Gebiet annimmt, da dann auch ein Maximum an Energie durch Adsorption kapillaraktiver Stoffe dort frei wird. Oberflächenenergie ist das Produkt von Oberfläche und Oberflächenspannung. Ein Maximum im kolloiden Gebiet kommt zustande, insofern mit steigendem Dispersitätsgrad zwar die Oberfläche dauernd steigt, die zunächst konstante Oberflächenspannung dagegen geringer werden muß, sobald der Bläschendurchmesser in die Größenordnung der Reichweite molekularer Kräfte sinkt. Das dürfte bei etwa 10^{-7} cm der Fall sein.

7. Zusammenfassung.

Versuche an Gasdispersionen zeigen, daß kapillaraktive Stoffe unabhängig vom Weg jedes Annähern an den kolloiden Zustand fördern, und umgekehrt jedes Entfernen vom kolloiden Zustand hemmen. Mit anderen Worten kapillaraktive Stoffe fördern die Herstellung kolloider Gase durch Dispersion oder Kondensation und hemmen ihre Vernichtung durch Koagulation oder Dissolution.

Zur Erklärung wird ein Maximum der Oberflächenenergie im kolloiden Zustand angenommen. Kapillaraktiven Stoffen bieten danach kolloide Dimensionen die Möglichkeit für optimale Entfaltung ihrer Aktivität.

[6]) Es sei an dieser Stelle auch auf den Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung und Werkstoffzerstörung durch Kavitation hingewiesen. Vgl. H. Nowotny, Werkstoffzerstörung durch Kavitation (Berlin 1942), 44.

Aus den Laboratorien der Henkel & Cie. GmbH., Düsseldorf.

Über einige Versuche zur Härtung von Melaminformaldehyd-Kondensationsprodukten.

Von Rudolf Köhler (Düsseldorf). (Eingegangen am 3. April 1943)

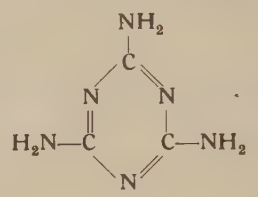
Neben den seit langer Zeit bekannten und in großem Maßstab technisch hergestellten Typen der Kondensations-Kunstharze aus Phenolen und Formaldehyd und Harnstoff oder Thioharnstoff und Formaldehyd sind in der letzten Zeit die Kondensations-Kunststoffe aus Melamin und Formaldehyd zu einer erheblichen Bedeutung gelangt. Diese neuen Kunstharze sind in ihrem Äußeren den Harnstoffharzen ähnlich. Ihre technische Bedeutung verdanken sie vor allem der Tatsache, daß sie nach vollständiger Härtung bei praktisch fast verschwindender Eigenfarbe wesentlich wasserfestere und temperaturbeständigere Kunstmassen ergeben als die Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte. Die Harzhärtung ist also bei den Melaminharzen besonders ausgeprägt. Sie scheinen deshalb zum Studium dieser Reaktion ausgezeichnet geeignet zu sein.

Die Entstehung härtbarer Kunstharze bei der Reaktion von Melamin mit Formaldehyd wurde zuerst im wissenschaftlichen Laboratorium der Henkel & Cie. GmbH von W. Hentrich und R. Köhler[1]) beobachtet. Unabhängig davon wurde die gleiche Reaktion später in den Laboratorien der Gesellschaft für chemische Industrie, Basel, und der I. G. Farbenindustrie ebenfalls gefunden. Die Melaminharze werden angewandt z. B. als Bindemittel für die wasserfeste Holzverleimung, als Preßmassen, als Imprägnierungsmittel für Textilien und für viele andere Zwecke[2]). Die Eigenschaften der neuen Harze sind in zahlreichen Patenten beschrieben worden. Zusammenfassende Darstellungen hierüber und Versuche zur Klärung des Aufbaues der Melaminharze wurden gegeben von H. Stäger[3]), R. Köhler[4]) und von A. Gams, G. Widmer und W. Fisch[5]).

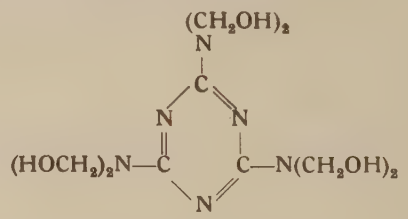
Der Verlauf der Reaktion von Melamin mit Formaldehyd.

Nach den bisher vorliegenden Versuchen der genannten Autoren ergibt sich in großen Zügen folgendes Bild der Reaktion von Melamin mit Formaldehyd.

Melamin[6]) ist ein Trimeres des Zyanamids und hat die Formel eines 2, 4, 6-Triaminotriazins



Es löst sich in wässerigen Formaldehyd-Lösungen beim Erwärmen unter Bildung von Methylol-Verbindungen auf. In heißem Wasser ist das Melamin bekanntlich nur in geringer Menge (etwa 5 Proz.) löslich. Je nach der Menge des angewandten Formaldehyds wird dabei eine größere oder kleinere Anzahl der Wasserstoffatome der NH_2-Gruppen durch die Methylol-Gruppe CH_2OH ersetzt. Bei Anwendung eines großen Überschusses von Formaldehyd werden alle Wasserstoffatome zur Reaktion gebracht, so daß dann ein Hexamethylol-Melamin



entsteht. Aus 3 Mol Formaldehyd und 1 Mol Melamin kann man zum Beispiel das Trimethylol-Melamin erhalten, bei dem jede NH_2-Gruppe nur eine Methylol-Gruppe trägt. Die Methylol-

[1]) Henkel & Cie. GmbH., DRP. 647303 (1935).

[2]) Es seien hier an technischen Handelsprodukten z. B. genannt: Die Pressal-Leime von Henkel & Cie. für die verschiedenen Arten der Holzverleimung, die Preßmasse Ultrapas der I. G. Farbenindustrie und ähnliche unter dem Namen Melocoll und Melopas im Handel befindliche Erzeugnisse der Gesellschaft für chemische Industrie, Basel.

[3]) H. Stäger, Kunststofftechnik **10**, 65 (1940).

[4]) R. Köhler, Kunststofftechnik **11**, 1 (1941).

[5]) A. Gams, G. Widmer und W. Fisch, Helv. chim. Acta **24**, Engi-Festschrift 302 E (1941).

[6]) Zur großtechnischen Herstellung des Melamins sei z. B. auf folgende Patente hingewiesen: Gesellschaft für chemische Industrie, Basel, DRP. 689944 und Henkel & Cie. GmbH., DRP. 733774. Nach diesen Verfahren wird Melamin durch Erhitzen von Dizyandiamid unter hohem Druck von Ammoniak oder von indifferenten Gasen, wie Stickstoff, hergestellt. Für die Darstellung von kleineren Mengen Melamin ohne Rücksicht auf die Ausbeute empfiehlt sich das folgende in jedem Laboratorium auszuführende Verfahren: Dizyandiamid wird in einer Porzellanschale über 200° C erhitzt. Kurz nach dem Erreichen des Schmelzpunktes (204° C) tritt eine heftige Reaktion unter Entwicklung von Ammoniak ein. Die Masse erhitzt sich dabei von allein stark und wird fest. Nach Erkalten wird das Reaktionsprodukt mit kochendem Wasser ausgezogen, aus dem etwa 20 bis 30 Proz. Melamin, auf die angewandte Menge Dizyandiamid berechnet, auskristallisiert. Der unlösliche Rest besteht aus Desaminierungsprodukten des Melamins, wahrscheinlich Melem und Mellon.

Melamine sind kristallisierte Körper, die in heißem Wasser löslich und in kaltem Wasser schwer löslich sind[7]). Präparate, die im wesentlichen Methylol-Melamine enthalten, kann man durch schnelles Eindampfen der Lösungen von Melamin in Formaldehyd unmittelbar nach der Auflösung des Melamins erhalten.

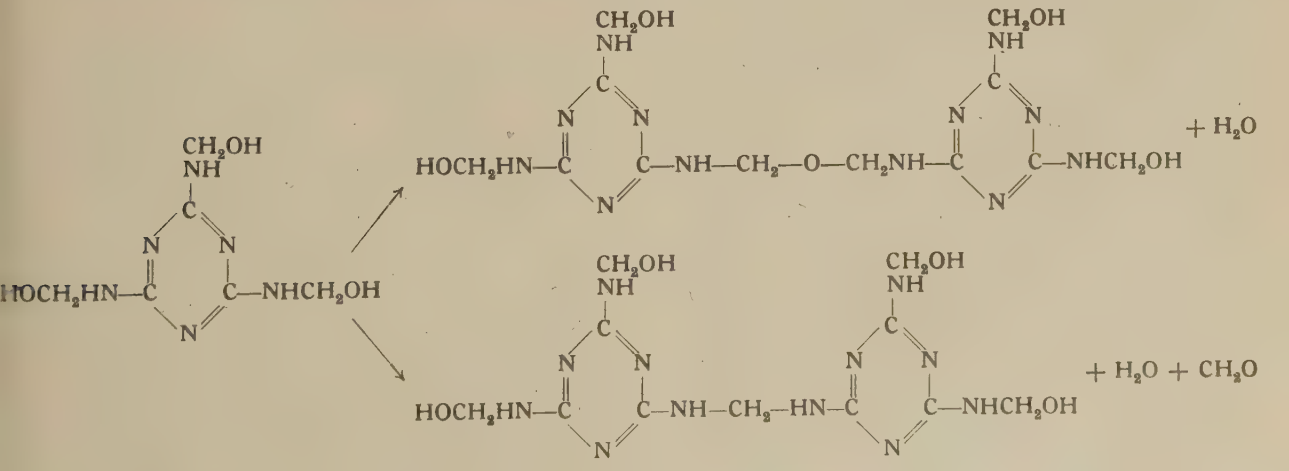
Erhitzt man die aus Melamin und Formaldehyd erhaltene Lösung jedoch noch eine Zeitlang weiter, so entsteht beim Eindampfen eine harzartige, nicht mehr kristallisierende Masse. Aus z. B. 3 Mol Formaldehyd und 1 Mol Melamin gewinnt man nach längere Zeit dauerndem Erhitzen auf 80° und Eindampfen der Lösung im Vakuum ein festes, sprödes Harz. Dieses Harz ist zunächst noch in Wasser löslich. Hat die Erhitzung der zunächst erhaltenen Lösung nur kurze Zeit gedauert, so trübt sich die beim Wiederauflösen des Harzes in Wasser erhaltene Lösung bald und wird plastig infolge der Ausscheidung einer gewissen Menge von Methylol-Melamin. Bei längerer Erhitzungszeit werden jedoch Harze erhalten, deren Lösungen klar und flüssig bleiben. Diese Harze sind nur in wenig Wasser, etwa der halben bis gleichen Wassermenge, löslich. Bei Zusatz von mehr Wasser tritt Trennung in 2 Schichten ein, von denen die untere viel Harz und wenig Wasser, die obere viel Wasser und wenig Harz enthält.

Setzt man das Erhitzen des Reaktionsgemisches noch länger fort, so werden die beim Eindampfen erhaltenen Harze immer weniger löslich, d. h. schon bei Lösung in weniger Wasser bilden sich 2 Schichten. Schließlich scheidet sich das Harz schon aus der Kondensations-Lösung ab. Wenn man nun noch weiter erhitzt, so erstarrt endlich das Harz zu einer unschmelzbaren, harten und in allen Lösungsmitteln unlöslichen Masse.

Diese eben beschriebene Folge von Erscheinungen ist weitgehend vom p_H des Reaktions-Gemisches abhängig. Bei neutraler und schwach alkalischer Reaktion dauert die Umwandlung viele Stunden. Bei schwach saurer Reaktion wird sie in sehr kurzer Zeit durchlaufen.

Beim Erhitzen der aus der Lösung isolierten trockenen Harze tritt eine ähnliche Umwandlung ein. Die Wasserlöslichkeit wird immer geringer und verschwindet schließlich, bis am Ende ebenfalls eine gegen alle Lösungsmittel resistente, unschmelzbare Masse entstanden ist. Man kann auch an den wässerigen Lösungen der durch nicht zu weitgehende Umsetzung erhaltenen Harze die Härtungs-Reaktion bei Zimmertemperatur ohne Erhitzen durch Zugabe von Säure herbeiführen. Eine solche Lösung wird bei Zugabe von etwas Säure zunächst zähflüssiger, trübt sich dann infolge der Ausscheidung von Harz und erstarrt am Ende zu einer steinharten unlöslichen Masse.

Es erhebt sich nun die Frage nach den diesen Erscheinungen zugrunde liegenden Reaktionen. Die Bildung der nicht kristallisierenden Harze aus den Methylol-Verbindungen des Melamins und die Härtung dieser Harze zu unlöslichen unschmelzbaren Massen ist offenbar eine Folge der Entstehung von höhermolekularen Körpern aus den Methylol-Melaminen, über deren Molekül-Größe zunächst noch nichts bekannt ist. Eine Reaktion von Methylol-Melamin zu höhermolekularen Verbindungen ist offensichtlich auf zwei verschiedene Arten möglich. Es kann entweder unter der Bildung einer Äther-Brücke Wasser oder unter Bildung einer Methylen-Brücke zwischen 2 NH_2-Gruppen Wasser und Formaldehyd abgespalten werden entsprechend dem folgenden Schema:



Beide Reaktionen treten in der Tat nebeneinander auf. Bei der Herstellung eines vollständig gehärteten Harzes durch sehr langes Erhitzen von

[7]) Kristallisierte Methylol-Melamine sind zuerst beschrieben worden im Franz. P. 811804 der Gesellschaft für chemische Industrie, Basel.

Trimethylol-Melamin auf 180° wurde von R. Köhler[4]) die Abspaltung von 0,4 Mol Formaldehyd und 1,1 Mol Wasser auf 1 Mol Trimethylol-Melamin beobachtet. A. Gams, G. Widmer und W. Fisch[5]) haben Melaminharz im ungehärteten und bei unter 130° gehärteten Zustand sehr sorgfältig durch Bestimmung von C, H und N analysiert und sind der Meinung, daß bei diesen Harzen die Bildung von Methylen-Brücken weitgehend zurücktritt. Letztere Autoren berechnen aus ihren Versuchen auch eine „Gliederzahl" der Harze. Die Gliederzahl bedeutet die Anzahl der durch Hauptvalenz-Bindungen zusammengehaltenen Triazinreste. Auf die Schlußfolgerungen der letzteren Autoren wird weiter unten noch einzugehen sein.

Härtungsversuche.

Im folgenden wird über einige im Verlaufe betriebstechnischer Arbeiten durchgeführte Versuche berichtet, bei denen das Ziel eine Abschätzung der Molekül-Größe der Harze im Verlauf der Härtung durch eine direkte Molekular-Gewichtsbestimmung war. Es sind ferner noch einige Versuche zur Frage der Formaldehyd-Abspaltung bei der Härtung durchgeführt worden. Für eine Molekular-Gewichtsbestimmung sind ebullioskopische und kryoskopische Methoden mangels geeigneter Lösungsmittel nicht zu verwenden. Hochsiedende Lösungsmittel für ebullioskopische Messungen scheiden schon infolge der bei hoher Temperatur eintretenden Härtung aus. Eine geeignete Methode wurde in der von K. Rast[8]) angegebenen Modifikation der Molekular-Gewichtsbestimmung durch isotherme Destillation nach G. Barger[9]) gefunden. Diese Methode hat für den vorliegenden Zweck den entscheidenden Vorteil, daß als Lösungsmittel das sonst für Molekular-Gewichtsbestimmungen kaum brauchbare Pyridin verwendet werden kann und daß die Messung bei Zimmertemperatur unter Ausschluß jeder Härtung möglich ist.

Das untersuchte Melaminharz wurde durch mehrere Stunden dauerndes Erhitzen von Melamin mit 40proz. Formaldehyd-Lösung bei einem p_H von 7,2 hergestellt, wobei auf 1 Mol Melamin (126 g) 3 Mol Formaldehyd angewandt wurden. Durch Eindampfen der Kondensations-Lösung wurde ein wasserklares, sprödes Harz erhalten, das sich in der 0,5- bis 1fachen Wassermenge zu einer hochviskosen, farblosen Flüssigkeit auflöst. Bei Zugabe von größeren Mengen Wasser trat erst Trübung und dann Trennung in 2 Schichten ein.

Es wurde versucht, Lösungen dieses Harzes in organischen Lösungsmitteln herzustellen. Als einzig verwendbares Lösungsmittel wurde Pyridin gefunden. Die Lösung des Melaminharzes in Pyridin wurde bei Zimmertemperatur vorgenommen. Beim Kochen der klaren, filtrierten Lösung schied sich bald infolge der Härtung ein Teil des Harzes aus. Bei Zimmertemperatur blieb die Lösung stabil.

Durch Zugabe von mit Pyridin mischbaren Lösungsmitteln, wie z. B. Azeton oder Benzol, läßt sich das Harz aus der Pyridin-Lösung wieder abscheiden, wobei man je nach der Menge des zugesetzten Lösungsmittels verschiedene Fraktionen gewinnen kann.

Die Löslichkeit des Melaminharzes in Pyridin vermindert sich nun bei einer Temperaturbehandlung des Harzes. Dies wurde in folgender Versuchsreihe verfolgt:

Je 10 g Harz wurden während verschiedener Zeiten auf 100° erhitzt. Dabei wurde der Gewichtsverlust festgestellt. Das Harz wurde dann mit je 50 ccm wasserfreiem Pyridin behandelt, durch Zugabe von Azeton ausgefällt und im Vakuum bei Zimmertemperatur bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der in Pyridin unlösliche Anteil des Harzes wurde bestimmt. Der Wassergehalt des ungehärteten Harzes (Versuch 0) wurde durch azeotrope Destillation mit Benzol zu etwa 2,50 Proz. festgestellt. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Tabelle I verzeichnet.

Bei einer zweiten Versuchsreihe wurde das Harz auf 120° erhitzt und in der gleichen Weise aufgearbeitet. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle I.

Nr.	Dauer der Erwärmung auf 100° C (Minuten)	Gewichtsverlust Proz.	In Pyridin unlöslicher Anteil Proz.
0	—	—	0,40
1	30	3,02	0,46
2	60	3,61	0,56
3	120	4,31	0,69
4	150	4,48	0,75
5	180	4,70	0,84
6	210	4,99	0,86
7	240	5,06	1,13
8	270	5,20	1,82
9	300	5,42	6,12
10	330	5,20	7,73
11	360	5,55	8,87
12	390	5,63	9,73
13	420	5,89	12,79
14	450	5,90	15,63
15	480	5,74	16,87

[8]) K. Rast, Z. physiol. Chem. **125**, 100 (1923); Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**, 1979 (1921); **55**, 1051 (1922); **55**, 3727 (1922); Handb. d. biol. Arbeitsmethode III A. 1, 743 (1928).

[9]) G. Barger, J. chem. Soc. **85**, 286 (1904); Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 1754 (1904); Handb. d. biol. Arbeitsmethode III A. 1, 729 (1928).

Tabelle II.

Nr.	Dauer der Erwärmung auf 120° C (Minuten)	Gewichtsverlust Proz.	In Pyridin unlöslicher Anteil Proz.
16	30	2,43	0,78
17	60	3,98	70,6
18	90	4,35	72,5
19	120	5,68	81,8
20	150	6,51	86,8

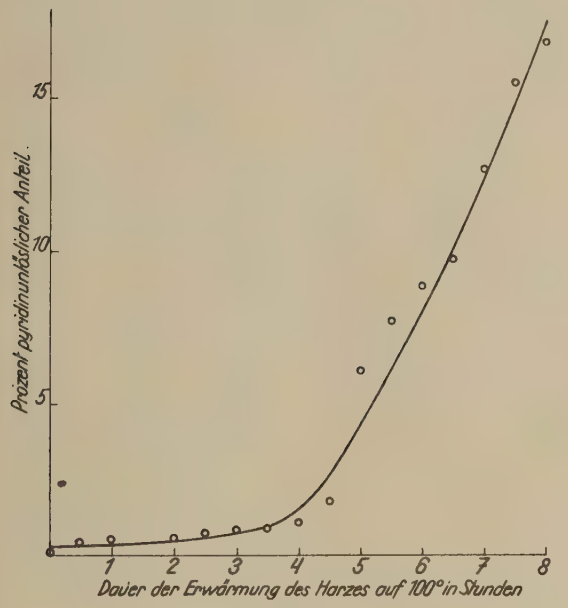


Fig. 1

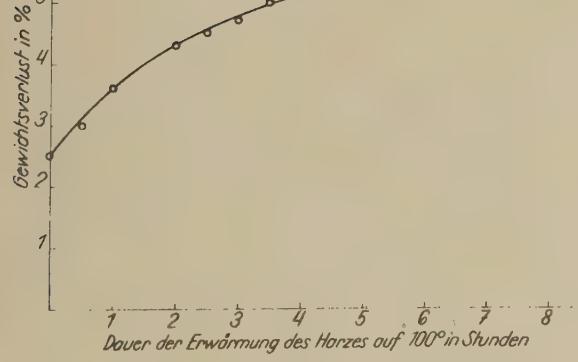


Fig. 2

Die in Tabelle I aufgeführten Ergebnisse sind in den Fig. 1 und 2 graphisch dargestellt, aus denen die Zunahme des pyridin-unlöslichen Anteiles während der Temperatur-Behandlung und der Verlauf des Gewichtsverlustes zu ersehen sind. Während der ersten Zeiten der Temperaturbehandlung bei 100° blieben die Harze noch in Wasser löslich. Nach 1 bis 3 Stunden nimmt die Wasserlöslichkeit stark ab; die länger auf 100° erhitzten Harze sind nicht mehr wasserlöslich.

Molekulargewichtsbestimmung.

Von einigen der in Tabelle I aufgeführten, bei 100° behandelten Harze, wurde versucht, das Molekulargewicht abzuschätzen. Es wurde dabei im wesentlichen nach der von K. Rast gegebenen Vorschrift verfahren. Lösungen von je 1 g des aus der Pyridin-Lösung mit Azeton ausgefällten und getrockneten Harzes wurden zusammen mit Lösungen von Azobenzol von bekannter Konzentration in demselben Pyridin-Präparat nach der K. Rastschen Vorschrift in Kapillaren gefüllt, wobei die beiden Lösungen durch eine kleine Luftblase getrennt waren. Die Azobenzol-Lösung war durch Einziehenlassen in das eine fein ausgezogene Ende der Kapillaren nach der Angabe von K. Rast festgelegt worden. Die Kapillaren wurden auf gezeichnete Glasplatten aufgekittet und die Bewegung des Meniskus der Azobenzol-Lösung gegenüber einer Marke mikroskopisch verfolgt. Die Lage des Meniskus der Azobenzol-Lösung wurde sofort nach Ansetzen der Kapillaren und nach einigen Tagen Stehenlassen bei Zimmertemperatur gemessen. Die Messung erfolgte mit einem in 100 Teilstriche eingeteilten Okularmikrometer. Während der Messung lagen die Kapillaren auf dem Mikroskop-Tisch in einem mit Wasser gefülltem Trog, wobei darauf geachtet wurde, daß die Temperaturen während der Anfangs-Messung und der Endmessung annähernd die gleichen waren. Zwischen der Anfangs- und Endablesung wurden die Kapillaren bei Zimmertemperatur in Wasser aufbewahrt. Eine Abnahme des Volumens der Azobenzol-Lösung zeigte an, daß die in der gleichen Kapillare befindliche Harzlösung osmotisch konzentrierter war. Aus einer Zunahme des Volumens der Azobenzol-Lösung ging umgekehrt hervor, daß die Azobenzol-Lösung die höhere osmotische Konzentration hatte. Aus dem Mittelwert zwischen denjenigen Azobenzol-Konzentrationen, von denen die höhere eine positive, die niedere eine negative Verschiebung des Meniskus der Azobenzol-Lösung ergaben, wurde das Molekulargewicht in erster Annäherung berechnet. Da die Versuche vorläufig das Ziel hatten, die Größenordnung des Molekulargewichtes der Harze während der Härtung abzuschätzen und einen Gang mit der Temperaturbehandlung festzustellen, wurde auf eine genauere Bestimmung des Molekulargewichtes in einer 2. Versuchsreihe, wie dies von K. Rast angegeben worden ist, verzichtet. Die Ergebnisse der Molekulargewichts-Bestimmung sind in Tabelle III zusammengestellt.

Alle noch längere Zeit erhitzten Harze ergaben auch bei der geringsten Azobenzol-Konzen-

Tabelle III.

Harze	Konz. der Azobenzol-Lösung n	Wanderung des Meniskus der Azobenzol-Lösung (Teilstriche im Mikrometer)	Aus dem Mittel der Azobenzol-Konzentration m. positiver und negativer Wanderung berechn. Molekulargew.
un-	0,015	—19	800
behandelt	0,025	—27	
	0,050	—17	
	0,10	—70	
	0,15	+23	
30 Min.	0,015	—26	1000
100° C	0,025	—14	
	0,05	— 2	
	0,075	— 6	
	0,15	+ 5	
	0,175	+27	
	0,2	+23	
	0,25	+35	
60 Min.	0,015	—22	800
100° C	0,025	—10	
	0,5	— 9	
	0,75	— 3	
	0,100	— 5	
	0,15	+ 9	
120 Min.	0,05	— 9	800
100° C	0,075	—45	
	0,10	—15	
	0,15	+23	
	0,20	+16	
180 Min.	0,05	—12	1200
100° C	0,075	— 6	
	0,10	+ 9	
	0,15	+11	
240 Min.	0,025	—11	1600
100° C	0,05	— 4	
	0,075	+ 2	
	0,10	+27	
300 Min.	0,015	— 8	2700
100° C	0,025	— 3	
	0,05	+34	
	0,075	+ 4	
360 Min.	0,015	— 1	4000?
100° C	0,025	+13	
	0,05	+ 2	
	0,075	+46	

tration von 0,015 n nur positive Verschiebungen des Meniskus der Azobenzol-Lösung. Die Harzlösungen waren also alle osmotisch verdünnter als die Azobenzol-Lösungen; ihre Molekulargewichte liegen mit Sicherheit über 3000 und sind nach der angewandten Methode nicht mehr zu messen. Die gefundenen Molekulargewichte des pyridinlöslichen Anteiles der Harze sind in Fig. 3 als Funktion der Erwärmungszeit des Harzes aufgetragen.

Formaldehyd-Bestimmungen.

Zur Bestimmung des bei der Härtung abgespaltenen Formaldehyds wurde eine Harzprobe im Ölbad unter Durchleiten von sauerstoff-freiem

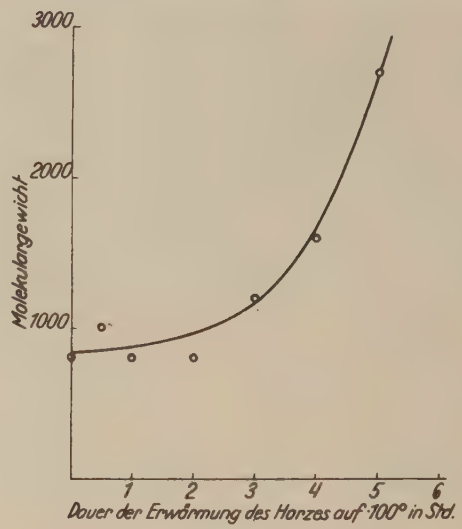


Fig. 3

Stickstoff 5 Stunden lang erhitzt und der Stickstoff durch 3 Waschflaschen mit je 50 ccm n/1-Lösung von Natriumsulfit geleitet. Etwa aus dem Harz abgespaltener Formaldehyd mußte in der Sulfit-Lösung pro Mol Formaldehyd 1 Mol NaOH ergeben. Die Menge der gebildeten Natronlauge wurde durch Titration gegenüber Thymolphthalein bestimmt. Bei diesen Versuchen zeigte sich, daß bei 100° innerhalb von 5 Stunden keine nennenswerte Menge Formaldehyd nachzuweisen war. Bei 110° wurden aus 12 g Harz etwa 0,015 g Formaldehyd erhalten. Bei 130° war die abgespaltene Menge Formaldehyd 0,067 g. Die Versuche zeigen, daß jedenfalls auch beim Erhitzen über 100° die Menge des aus dem Harz abgespaltenen Formaldehyds unbedeutend ist.

Besprechung der Versuchsergebnisse.

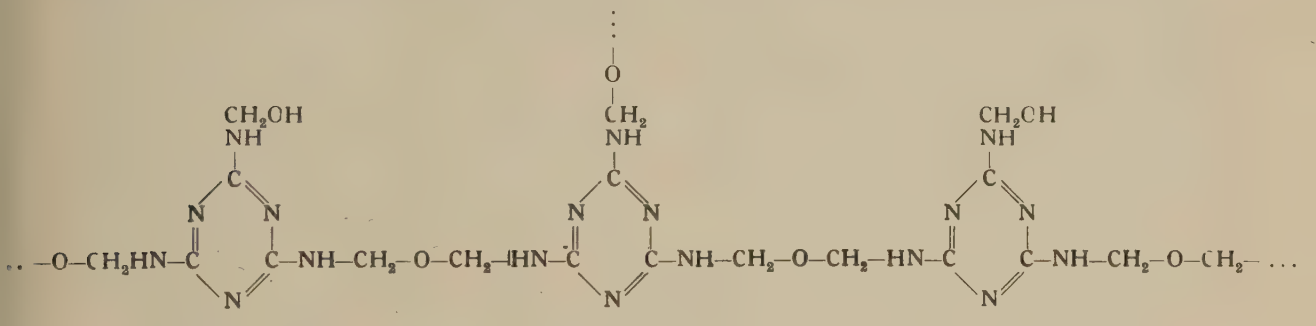
Aus den Versuchen ergibt sich zunächst, daß für die in Wasser begrenzt löslichen Anfangskondensationsprodukte von Melamin und Formaldehyd Pyridin ein ausgezeichnetes Lösungsmittel ist. Die Lösungen in Pyridin sind unbeschränkt verdünnbar. Mit zunehmender Temperaturbehandlung, also mit fortschreitender Härtung, wird ein immer größer werdender Anteil der Harze in Pyridin unlöslich. Bei 100° verläuft dieser Vorgang verhältnismäßig langsam. Nach 8stündiger Temperaturbehandlung ist die Hauptmenge des Harzes noch in Pyridin löslich. Bei 130° ist nach 1 Stunde der größte Teil des Harzes unlöslich, und nach 3 Stunden ist das Harz in Pyridin vollständig unlöslich. Die Menge des in Pyridin unlöslichen Anteils steigt bei 100° in den ersten Stunden allmählich, bei fortschreitender Härtung sehr viel schneller an.

Das Molekulargewicht des ungehärteten Harzes liegt bei etwa 800 bis 1000. Selbstverständlich

kann es sich dabei nur um einen Durchschnittswert handeln, und es ist anzunehmen, daß ein Gemisch mit zum Teil sehr viel größeren und kleineren Molekülen vorliegt. Das Molekulargewicht des Trimethylolmelamins beträgt 216. Es ergibt sich also, daß im ungehärteten Harz im Durchschnitt etwa 4 bis 5 Triazinreste zu einem größeren Komplex vereinigt sind.

Bei fortschreitender Härtung nimmt das Molekulargewicht der Harze zu. Die Zunahme verläuft erst langsam und wird dann immer schneller. Nach 5 bis 6 Stunden hat der pyridinlösliche Anteil des Harzes, der in diesem Stadium immer noch bei weitem die Hauptmasse beträgt, ein mittleres Molekulargewicht von etwa 2500 bis 3000 erreicht. Es sind also dann durchschnittlich 12 bis 15 Triazinreste vereinigt. Bei noch weitergehender Härtung liegt das Molekulargewicht noch höher, wobei allerdings bei der in vorliegenden Versuchen angewandten Methode keine Messung mehr möglich war. Trotzdem ist auch bei diesen hochmolekularen Harzen die Pyridinlöslichkeit zunächst noch in einem großen Bereich der fortschreitenden Härtung erhalten.

Über die Bindungsart der Triazinreste geben die Versuche zur Bestimmung des beim Erhitzen abgespaltenen Formaldehyds Aufschluß. Da bei 100° keine nennenswerten Mengen Formaldehyd entstehen, ist anzunehmen, daß die Methylolgruppen des ungehärteten Harzes im wesentlichen nur unter Bildung von Äthergruppen und Abspaltung von Wasser miteinander reagieren. Wenn schon bei Erhitzen des trockenen Harzes kaum Formaldehyd abgespalten wird, dann wird dies wahrscheinlich beim Erhitzen der Harze in der Kondensationslösung auf 80° auch nicht der Fall sein. Es ist also anzunehmen, daß bei den hier untersuchten Harzen Triazinreste etwa nach folgendem Schema miteinander verknüpft sind:



Hier werden selbstverständlich beliebige Verzweigungen vorkommen. In den ungehärteten, nach der oben angegebenen Vorschrift hergestellten Harzen sind auf diese Weise nur 4—5 Triazinreste vereinigt. Im Verlaufe der Härtung werden die sich dabei wahrscheinlich verzweigenden Komplexe immer größer. Bei mehr als 12 bis 15 Triazinresten in einem Komplex besteht noch Pyridinlöslichkeit. Bei einer bestimmten darüber liegenden Anzahl von miteinander verbundenen Triazinresten wird dann offenbar ein großes dreidimensional entwickeltes Molekül erhalten, das auch in Pyridin nicht mehr löslich ist. In den bei höherer Temperatur weitgehend gehärteten Harzen liegen dann wahrscheinlich Systeme von nach allen Richtungen des Raumes hauptvalenzmäßig miteinander verbundenen Materie vor, bei denen es keinen Sinn mehr hat, von Molekülen und einem Molekulargewicht zu sprechen. Analoge Anschauungen gelten bekanntlich über den Aufbau anderer gehärteter Kunstharze, wie der Phenol- oder Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte.

Erhitzt man an Stelle des bei vorliegenden Versuchen benutzten vorgebildeten Harzes kristallisierte Methylolmelamine, so kann der Vorgang der Härtung etwas anders verlaufen. Wie der Verfasser früher gezeigt hat[4]), wird bei sehr langem Erhitzen eines Trimethylolmelamins eine erhebliche Abspaltung von Formaldehyd beobachtet. Bei diesem gehärteten Harz müssen also außer den Ätherbrücken zwischen den Methylolgruppen auch noch Methylenbindungen mit entstanden sein. Das vom Verfasser im Anschluß an diesen Versuch gegebene Aufbauschema eines Melaminharzes war naturgemäß nur als erste Annäherung einer Vorstellung über den Aufbau der gehärteten Endprodukte der Melaminharze gedacht.

Es sei noch kurz auf die Schlußfolgerungen eingegangen, die A. Gams, G. Widmer und W. Fisch aus ihren Analysen von Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukten ziehen.

Diese Autoren berechnen aus der Elementar-Zusammensetzung der Zwischenprodukte und der bei 130° gehärteten Harze die Anzahl der unveränderten Methylolgruppen und der als „Verharzungselemente" bezeichneten Bindungen zwischen den Methylolmelaminen. Für die gehärteten Harze wird daraus noch ein Schluß auf die „Gliederzahl" der Harze, also die Anzahl der durch Hauptvalenzbindungen miteinander ver-

bundenen Triazinreste gezogen. Es erscheint zweifelhaft, ob man allein aus der Elementar-Analyse so weitgehende Folgerungen ableiten darf. Die Berechnungsweise der genannten Autoren trifft nur unter der Voraussetzung zu, daß bei der Härtung kein Formaldehyd entweicht. Da bei 100° noch keine nennenswerten Mengen von Formaldehyd abgespalten werden und auch bei 130° die Formaldehyd-Entwicklung noch gering ist, ist diese Voraussetzung für die von den genannten Autoren untersuchten Harze höchstwahrscheinlich in erster Annäherung erfüllt. Sie gilt aber bestimmt nicht mehr für den vom Verfasser früher beschriebenen Versuch über die Erhitzung von Trimethylolmelamin auf 180°, der von A. Gams, G. Widmer und W. Fisch ebenfalls nach ihrer Berechnungsweise ausgewertet wird.

Was nun die aus der Analyse berechnete Anzahl der Glieder betrifft, so erscheint A. Gams, G. Widmer und W. Fisch selbst wenigstens für die mit kurzer Reaktionszeit hergestellten und danach gehärteten Harze der gefundene Wert zu gering. Wahrscheinlich sind alle Gliederzahlen zu niedrig, da nach den vorliegenden Versuchen bereits ungehärtete Harze 4—5 Triazinreste enthalten und dieser Wert beim Erhitzen auf 100°, wobei die Harze noch in Pyridin löslich, also nicht ausgehärtet sind, auf 12 und noch mehr ansteigt.

Zusammenfassung.

1. Es wird über einige Versuche zur Härtung eines aus Melamin und Formaldehyd nach bekannten Methoden erhaltenen Kondensationsproduktes berichtet.

2. In Wasser beschränkt lösliche harzartige Kondensationsprodukte aus Melamin und Formaldehyd sind nahezu vollständig in Pyridin löslich. Beim Erhitzen nimmt die Löslichkeit in Pyridin erst langsam, dann immer schneller ab. Nach der Methode der isothermen Destillation wird für das ungehärtete Harz ein Molekulargewicht von etwa 800—1000 festgestellt. Bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° steigt das Molekulargewicht des pyridinlöslichen Anteils des Harzes auf über 3000.

3. Die beim Erhitzen des Harzes auf Temperaturen von 100 bis 150° entwickelte Formaldehydmenge ist gering.

4. Im unbehandelten Harz sind durchschnittlich etwa 4 bis 5 Methylolmelaminreste durch Ätherbrücken miteinander verbunden. Im Verlaufe der Härtung wird diese Anzahl immer größer, wobei im Mittel aus 12 bis 15 Triazinresten bestehende Harze noch in Pyridin löslich sind.

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Leipzig.

Bewegungserscheinungen beim Ausfällen von gelösten hochmolekularen Substanzen.

Von F. Horst Müller (Leipzig). (Eingegangen am 16. April 1943)

Läßt man einen Tropfen einer ziemlich verdünnten Lösung von Polystyrol in Amylazetat auf Wasser fallen, so breitet sich dieser zunächst sofort zu einer dünnen Schicht aus. Nach kurzer Zeit aber sieht man, von bestimmten Stellen des Films ausgehend, auf der ganzen Polystyrolfilmfläche kreiselnde Bewegungen. Ist der Film sehr dünn, so erfolgt — meist plötzlich — ein scharfes Zusammenrücken. Die Fläche des Films verkleinert sich mit einer raschen und sehr heftigen Bewegung auf die Hälfte oder ein Drittel des anfänglichen Wertes. Dann liegt der Film still. Er ist nunmehr erstarrt und läßt sich mit einer Öse vom Wasser abnehmen.

Bei konzentrierten Lösungen und dicken Schichten verläuft dieser Vorgang anders. Die Kräuselung geht langsamer vor sich, das Zusammenrücken fällt weg und man erhält schließlich einen festen, aber nicht ebenen, sondern gewellten und geriffelten Film. Diese Erscheinungen sind nicht zu beobachten, wenn man die Lösungen statt auf Wasser auf eine Glasplatte aufgießt, trotzdem auch hierbei dünne Filme entstehen.

Beim Eingießen einer verdünnten Lösung von Nitro- oder Benzylzellulose in Azeton in eine Mischung von Azeton und Wasser entsteht eine trübe Flüssigkeit, da Zellulosederivate als feinste Flocken ausfallen. Dieser Fällungsvorgang ist bei geeigneten Bedingungen offenbar ebenfalls nicht sofort abgeschlossen, denn es konnten noch während längerer Zeit — bis zu 10 Minuten nach dem Eingießen — eigenartige Bewegungen in der Flüssigkeit beobachtet werden. Es kommt an irgendeiner Stelle plötzlich zu einer wirbelnden Bewegung, die sich durch die Flüssigkeit fortpflanzt, um schließlich zu erlöschen. Derselbe Vorgang beginnt hierauf von anderer Stelle ausgehend aufs neue.

Die eben beschriebenen Erscheinungen haben zunächst offenbar eine gewisse Ähnlichkeit mit anderen schon bekannten: So zeigen z. B. feine Schnitzel von Kampfer auf reinem Wasser eine intensive Bewegung. Auch Tropfen von o-To-

luidin führen auf Wasser eine zuckende Bewegung aus. In beiden Fällen handelt es sich um Rückwirkung von molekularen Lösungsprozessen, z. B. durch Fortschießen von Kampfermolekülen in die Wasseroberfläche. Deshalb genügt auch die geringste Verunreinigung, um diese Bewegung zu zerstören. Die hier beschriebenen Erscheinungen müssen wohl noch eine andere Ursache haben. So sind sie weder empfindlich gegen geringe Verunreinigungen der Wasseroberfläche — etwa im Falle des Polystyrolfilmes — noch gegen geringe Verunreinigung des Wassers selbst. Auch scheinen die Bewegungen insgesamt zum Teil heftiger. Vielleicht findet man eine Erklärung des merkwürdigen Verhaltens, wenn man den Aufbau der gelösten Substanz als Linearkolloid ins Auge faßt. Bei der Bildung des Polystyrolfilmes aus der Lösung z. B. werden durch das Herausdiffundieren des Amylazetates in das Wasser die Polystyrolketten in eine Ebene zusammengefaltet[1]). Dieser Vorgang verläuft zufolge der Wirkung starker osmotischer Kräfte sehr rasch und heftig und vornehmlich auf der dem Wasser zugekehrten Seite. Es tritt so zunächst am Film eine einseitige Verfestigung auf. Beim weiteren Fortschreiten des Entquellungsvorganges aber werden die im Film infolge der durch das Zusammenfalten der Kettenmoleküle entstehenden inneren Spannungsunterschiede so groß, daß plötzlich beim Überschreiten der Fließgrenze der Kräuselungseffekt und das Zusammenschrumpfen eintritt.

Bei Filmen aus Polystyrollösung, die man durch Aufgießen auf Glas erhält, werden die Moleküle ebenfalls geordnet. Während jedoch ein Polystyrolfilm auf Wasser infolge der flüssigen Unterlage der zusammenziehenden Spannung nachgeben kann, bleiben bei auf dem Glas aufgegossenen Lösungen diese inneren Spannungen bis zur vollkommenen Verfestigung bestehen, sie „frieren ein". Letztere Filme zeigen demgemäß beim Erwärmen auf Temperaturen über dem Erweichungspunkt Schrumpfungserscheinungen. An Hand der Fig. 1 wird außerdem klar, daß sowohl diese Schrumpfungen um so größer als auch die beobachteten Bewegungen um so heftiger ausfallen werden, je dünner die Filme sind, da die Verformung der Knäuelmoleküle mit der Dicke der Schicht abnimmt. Beim Eintrocknen wird allerdings die Zusammenfaltung der Moleküle, d. h., die Bildung von planaren Ordnungszuständen geringer sein als beim Entquellen auf dem Wasser. Der Eintrocknungsprozeß verläuft langsam, und die Moleküle können sich durch mechanische Relaxation, durch Entschlaufen schon weitgehend in ihre statistisch ungeordneten Lagen begeben. Die thermischen Schrumpfungen sind deshalb geringer als diejenigen bei der hier beschriebenen Erzeugung am Film durch Entquellung.

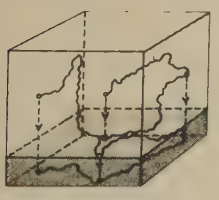


Fig. 1. Zusammenfalten einer molekularen Kette beim Austrocknen oder Entquellen der Lösung.

In Übereinstimmung mit obiger Erklärung befindet sich die Tatsache, daß aus dünner Kautschuk- oder Polyisobutylenlösung auf Glas oder Metall gegossene Filme sich nach dem Trocknen von der Unterlage nicht abheben lassen, ohne sich nicht sofort zusammenzukräuseln. Bei diesen hochelastischen Substanzen wirken sich also ebenfalls beim Abheben von der Unterlage die durch den erzwungenen Ordnungszustand der Moleküle erzeugten Spannungen als zusammenziehende Tendenz aus. In Übereinstimmung mit den beschriebenen Erscheinungen stehen Beobachtungen über Veränderungen vorgeordneter Proben z. B. aus Polystyrol bei Anquellung. Hängt man gereckte Polystyrolfäden in Dämpfe, z. B. von Benzol, Äther usw., so entstehen an ihrer Oberfläche Runzeln. Die eingefrorenen Spannungen können sich durch die durch die Quellung bedingte Erweichung in den Außenschichten auflösen, während der Kern des Fadens noch starr bleibt. (Bei weiterem Fortschreiten des Prozesses erfolgt schließlich vollkommene Lösung.)

Auch die beim Fällungsvorgang in der Lösung beobachteten Bewegungen beruhen wahrscheinlich auf derartigen plötzlichen und etwas unstetigen Entquellungsvorgängen. Zunächst fällt das Zellulosederivat in einem noch ziemlich hochgequollenem Zustand aus. Durch die osmotische Wirkung des Wassers erfolgt eine weitere Entquellung derart, daß bei der Feinheit der Teilchen im Vergleich zu den Molekülläng en anisotrope Lagerungen der Kettenmoleküle zustande kommen. Sei es nun, daß an einigen Stellen entweder die Ketten sich desorientieren, oder, was im Falle der Zellulosederivate wahrscheinlicher ist, daß sie in gewissen Bereichen in kristallähnliche Lagen einschnappen, jedenfalls entsteht nach außen eine Rückwirkung, die von einer Stelle ausgehend einen Rühreffekt zur Folge hat. Dieser fördert die Entquellung im benachbarten Bereich und führt damit zu einer weiteren Fortpflanzung der Rührbewegung usw.

Wenn man die gegebene Erklärung akzeptiert, so könnte man sagen, daß die Bewegungserscheinungen etwas Ähnliches wie eine grobsichtbare Auswirkung der Mikro-Brownschen Molekularbewegung der Fadenmoleküle darstellen

[1]) Vgl. F. H. Müller, Kolloid-Z. 95, 138, 306 (1941).

Aus der Biologischen Reichsanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Berlin-Dahlem, Dienststelle für Landwirtschaftliche Chemie und Bodenkunde.

Lichtabsorption und Teilchengröße in Humuskolloiden.

Von F. Piekenbrock. (Eingegangen am 9. April 1943)

Bei kolloidchemischen Untersuchungen sind bisher bevorzugt Humusstoffe untersucht worden, die aus Torf, Braunkohle oder Farbkohle gewonnen waren, während die volkswirtschaftlich mindestens ebenso wichtigen Humusstoffe aus den Ackerböden, besonders aus den Schwarzerden von dieser Seite mit wenigen Ausnahmen, wie z. B. von Tyulin[1]), weniger bearbeitet wurden. Der Grund dafür liegt unter anderem zweifellos darin, daß die Humusstoffe aus der Schwarzerde der ersten Definitionsforderung an Humussäuren, mit Alkalien in Lösung zu gehen, nur beschränkt entsprechen, da Springer zeigen konnte, daß die Humussäure aus der Schwarzerde nur bei ausreichender Verdünnung der Lauge (Höchstkonzentration: 0,2 Proz. NaOH) gelöst wird. Springer[2]) nannte diese Humussäure wegen ihres grauen Farbtons Grauhuminsäure, der er die Humussäuren aus Torf, Farb- und Braunkohle als Braunhuminsäure gegenüberstellt.

Diese beschränkte Löslichkeit in Alkalien ist zweifellos die charakteristischste Eigenschaft der Grauhuminsäure; Aufschlämmungen von reinen Schwarzerden in Natronlauge von 1—20 Proz. bleiben fast klar und wasserhell, während man schon durch ausreichende Verdünnung einer solchen Aufschlämmung eine starke Auflösung erreichen kann, die an der dann eintretenden tiefen Braunfärbung der Lösung zu erkennen ist. Eine ähnliche Auflösung offenbar derselben Humusstoffe kann man auch erreichen, wenn man derartige Bodenproben mit Natriumfluorid oder -oxalat in 1proz. Lösung behandelt; dabei entsteht bei Kalziumhumat enthaltenden Böden infolge des Austausches von Ca gegen Na im Ca-Humat durch die Bildung von unlöslichem Ca-Oxalat oder CaF_2 wasserlösliches Na-Humat, wie es in nachfolgender Gleichung angedeutet wird:

$$\text{Ca-Humat} + Na_2C_2O_4 \rightarrow \text{Ca-Oxalat} + \text{Na-Humat}.$$

In Wirklichkeit liegen die Verhältnisse bekanntlich erheblich verwickelter.

Für die quantitative Humusgehaltsbestimmung haben die kolorimetrischen Methoden immer eine große Bedeutung gehabt, weil andere Methoden nicht nur bei der Durchführung große Schwierigkeiten verursachen, sondern auch, weil die Voraussetzungen für eine klare Mengenbestimmung recht ungünstig sind. Bei kolorimetrischen analytischen Methoden setzt man voraus, daß 1. die gesamte Farbwirkung von dem zu untersuchenden Stoff ausgeht, 2. daß die Substanz quantitativ in Lösung zu bringen ist, und 3. daß zwischen der Extinktion und der Konzentration eine einfache Beziehung besteht. Die erste Voraussetzung mag bei Humussäuren und Humatlösungen erfüllt sein, die zweite ist nach den obigen Feststellungen über die Grauhuminsäure nur erfüllt, wenn höhere NaOH-Konzentrationen vermieden werden, und die dritte Voraussetzung wird in vielen Fällen ebenfalls nicht erfüllt sein, wie sich aus den zu beschreibenden Versuchen ergibt.

In neueren Arbeiten über kolorimetrische Humusbestimmungen wird eine ausreichende Alkalisierung der Lösungen zur Farbvertiefung vor der Extinktionsmessung betont; zum Beispiel Wo. Ostwald und Rödiger[3]), Souci[4]), Simon[5]), Halfter[6]).

Beim gleichen Präparat werden auch mit dieser Alkalisierung die Konzentrationsverhältnisse der Huminsäuren innerhalb der üblichen Fehlergrenzen offenbar zutreffend wiedergegeben. Wieweit aber verschiedenartige Präparate, z. B. mit wechselndem Gehalt an Grau- und Braunhuminsäuren oder Fulvosäuren bei einer solchen Bestimmung absolut richtige Werte ergeben, ist recht ungeklärt.

Wir haben nun bei Arbeiten über die Charakterisierung von Humusstoffen den Einfluß von wechselnden Mengen Natronlauge und Oxalsäure auf die Extinktion der Lösungen an drei Humussubstanzen, einer Schwarzerde, einem Übergangsmoor und einer Farbkohle in verschieden hergestellten Extrakten geprüft. Trotz aller Bedenken bezüglich der Vollständigkeit der Extraktion wurden die Extrakte nach den Methoden von Simon[7]) hergestellt, indem eine 4—8 g Kohlen-

[1]) A. Tyulin, Kolloid Z. **70**, 207 (1935).

[2]) U. Springer, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde **6**, 312 (1937). Peptisationsanalyse der Bodenkolloide. Der heutige Stand der Humusuntersuchungsmethodik mit besonderer Berücksichtigung der Trennungsbestimmung.

[3]) Wo. Ostwald und W. Rödiger, Kolloid-Z. **43**, 225 (1927). Über Dissolution und Peptisation von Humussäure durch Natronlauge.

[4]) S. W. Souci, Die Chemie des Moores (Stuttgart 1938).

[5]) K. Simon, Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde **1** (46), 257 (1936).

[6]) G. Halfter, Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde **14**, 322 (1939). Über den Einfluß der Kationenbelegung auf die Farbtiefe der Humusstoffe.

[7]) K. Simon, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A **14**, 252 (1929); **18**, 323 (1930).

stoff entsprechende Substanzmenge (etwa 200 g Boden oder eine entsprechende Menge der Farbkohle, etwa 7 g) mit 3000 ccm 1 proz. Natronlauge 2 Stunden bei Zimmertemperatur unter kräftigem Rühren extrahiert wurden. Außerdem wurden die gleichen Mengen mit 3000 ccm 1 proz. Natriumoxalatlösung extrahiert. Die Extrakte wurden durch Zentrifugieren bei 3000 Umdrehungen/Min. vom Bodenrest getrennt. Von diesen Extrakten wurden 50 ccm in einen 100 ccm Meßkolben abgefüllt und mit einer solchen Menge NaOH oder $(COOH)_2$ versetzt, daß die Lösung nach dem Auffüllen den gewünschten p_H-Wert hatte. Zum Ansäuern wurde Oxalsäure verwandt, um die Salzverhältnisse in den Lösungen der beiden Versuchsreihen ungefähr gleich oder ähnlich zu halten; es war so in allen alkalischen Lösungen Natriumoxalat + Natronlauge, in den sauren Natriumoxalat + Oxalsäure vorhanden. Nach der Einstellung des p_H-Wertes wurde die Extinktion im Leifo unter Verwendung von Filter grün Nr. 530 gemessen, anschließend zentrifugiert und die Extinktion wieder bestimmt; gleichzeitig wurden die Trübungswerte der Lösungen ermittelt. Dann wurde in der Ultrazentrifuge $^1/_2$ Stunde bei 15000 Umdrehungen pro Min. zentrifugiert und die Extinktion derselben Lösung zum dritten Male gemessen. Diese Werte sind in der Tabelle II für die drei Humussubstanzen zusammengestellt, denen die Tafel II mit den Einzeldiagrammen 2 und 3 und 6 dazugehörigen Schaubildern entspricht, auf die noch näher eingegangen wird. Die Reaktion zwischen den Extrakten und der zugesetzten Oxalsäure oder Natronlauge verläuft bei allen drei Substanzen so, daß man im p_H-Wert eine recht scharfe Grenze zwischen dem Laugenüberschußgebiet p_H 14 bis 10,5 und der Umsetzung des Na-Humates erkennen kann (Fig. 1, Tabelle I); denn nach der Neutrali-

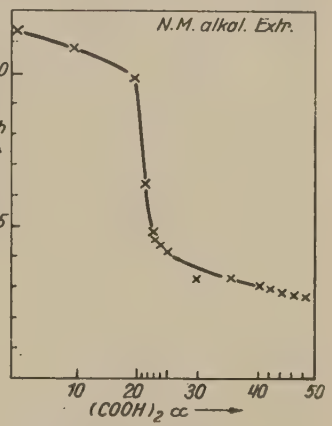


Fig. 1 stellt eine solche Reihe verschiedener Lösungen dar. Je 50 ccm Na-Humat-Lösungen wurden mit steigenden Mengen Oxalsäure 3,156 Proz. versetzt und aufgefüllt. Ordinate: p_H-Wert der Lösungen. Bei starker Änderung des p_H-Wertes kleine Intervalle.

Tabelle I.

Nr.	p_H	Niederungsmoor nach Zusatz	Schwarzerde nach Zusatz	Farbkohle nach Zusatz
		Natriumoxalat-Extrakte:		
1	1,2	2 g $(COOH)_2$	2 g $(COOH)_2$	1,95 g $(COOH)_2$
2	2,2	8 ccm 5 Proz. $(COOH)_2$	0,7 g $(COOH)_2$	0,70 g $(COOH)_2$
3	3,2	5 ccm 5 Proz. $(COOH)_2$	0,35 g $(COOH)_2$	0,30 g $(COOH)_2$
4	4,5	3,4 ccm 5 Proz. $(COOH)_2$	7,2 ccm 1 Proz. $(COOH)_2$	4 ccm 1 Proz. $(COOH)_2$
5	5,3	2,5 ccm 5 Proz. $(COOH)_2$	2 ccm 1 Proz. $(COOH)_2$	—
6	6,2	1,6 ccm 5 Proz. $(COOH)_2$	—	0,75 ccm 1 Proz.
7	7,2	0,3 ccm 5 Proz. $(COOH)_2$	0,25 ccm 1 Proz.	1,05 ccm NaOH
8	8,1	0,4 ccm 1 Proz. NaOH	0,4 ccm NaOH	1,40 ccm NaOH
9	9,2	2 ccm 1 Proz. NaOH	1 ccm NaOH	2,40 ccm NaOH
10	10,1	4 ccm 1 Proz. NaOH	2,3 ccm NaOH	3,00 ccm NaOH
11	11,3	12 ccm 1 Proz. NaOH	4,5 ccm NaOH	6,5 ccm NaOH
12	12*)	1,25 g NaOH	1,25 g NaOH	1,25 g NaOH
13	13*)	6,50 g NaOH	6,50 g NaOH	6,5 g NaOH
14	14*)	12,50 g NaOH	12,5 g NaOH	12,5 g NaOH
		NaOH-Extrakte:		
1	1,3	3,7 g $(COOH)_2$	3 g $(COOH)_2$	3,8 g $(COOH)_2$
2	2,1	2 g $(COOH)_2$	1,5 g $(COOH)_2$	1,8 g $(COOH)_2$
3	3,2	1,7 g $(COOH)_2$	1,0 g $(COOH)_2$	1,3 g $(COOH)_2$
4	4,2	1,2 g $(COOH)_2$	0,8 g $(COOH)_2$	20 ccm 5 Proz. $(COOH)_2$
5	5,0	16 ccm 5 Proz. $(COOH)_2$	15,5 ccm 5 Proz. $(COOH)_2$	16,5 ccm 5 Proz. $(COOH)_2$
6	6,1	15,5 ccm 5 Proz. $(COOH)_2$	14,8 ccm 5 Proz. $(COOH)_2$	15,8 ccm 5 Proz. $(COOH)_2$
7	7,3	15,0 ccm 5 Proz. $(COOH)_2$	14,6 ccm 5 Proz. $(COOH)_2$	15,5 ccm 5 Proz. $(COOH)_2$
8	8,3	14,85 ccm 5 Proz. $(COOH)_2$	14,1 ccm 5 Proz. $(COOH)_2$	15,4 ccm 5 Proz. $(COOH)_2$
9	9,2	14,5 ccm 5 Proz. $(COOH)_2$	13,8 ccm 5 Proz. $(COOH)_2$	15,2 ccm 5 Proz. $(COOH)_2$
10	10,3	14,3 ccm 5 Proz. $(COOH)_2$	13,2 ccm 5 Proz. $(COOH)_2$	14,5 ccm 5 Proz. $(COOH)_2$
11	11,0	14,0 ccm 5 Proz. $(COOH)_2$	12,6 ccm 5 Proz. $(COOH)_2$	14,0 ccm 5 Proz. $(COOH)_2$
12	12*)	1,25 g NaOH	1,25 g NaOH	1,25 g NaOH
13	13*)	6,50 g NaOH	6,5 g NaOH	6,50 g NaOH
14	14*)	12,50 g NaOH	12,5 g NaOH	12,5 g NaOH

*) geschätzt errechnet.

sation des Laugenüberschusses genügt eine geringe Menge Oxalsäure, um die Reaktion völlig in das saure Gebiet zu verschieben; dagegen ist wieder eine erhebliche Menge Oxalsäure erforderlich, um den p_H-Wert der humathaltigen Lösung von p_H 5 auf p_H 2 zu bringen; dabei wird die durch Hydrolyse entstehende Natronlauge neutralisiert. Ein stufenweiser Verlauf des Neutralisationsvorganges, den man bei Mehrbasigkeit von Huminsäure erwarten müßte, wurde nicht festgestellt in Übereinstimmung mit Versuchen von Chainski[8]), der durch potentiometrische und Leitfähigkeitsmessungen den Verlauf der Neutralisation von Humusstoffen mit verschiedenen Alkalien und Erdalkalien beobachtet hat.

Mit den Verhältnissen in ähnlichen Lösungen während und nach der Neutralisation beschäftigten sich unter anderen Wo. Ostwald und A. Steiner[9]); sie bezeichneten diese Lösungen als Alkali-K-Humate = Alkalikolloidhumate, um den Angaben Sven Odéns gegenüber zum Ausdruck zu bringen, daß in derartigen Lösungen auch nach der Alkalisierung zum mindesten zunächst noch kolloiddisperse Phase vorhanden ist. Auf Grund der Untersuchungen von Chainski scheint man diese Feststellung Wo. Ostwalds so auffassen zu können, daß bei dieser kolloidchemischen Verfolgung der Neutralisation der Endpunkt der Reaktion vielleicht nicht immer erreicht war, da nach den potentiometrischen und Leitfähigkeitsuntersuchungen das Gleichgewicht in diesen Lösungen sich erst in 9—10 Tagen nach dem Vermischen einstellt. Bei analytischen Bestimmungen stehen solche Zeiten nicht zur Verfügung, abgesehen davon, daß auch zeitbedingte Farbverluste durch Oxydation oder Kondensation und ähnliches eintreten können. Wir sind bei der Prüfung der Extinktion in Abhängigkeit von der Teilchengröße und Teilchengrößenänderungen in diesen Lösungen nach den üblichen Methoden vorgegangen und konnten allerdings auch bei eintretenden kürzeren Arbeitsunterbrechungen, 1—2 Tage, geringe Änderungen in den Extinktionen, und zwar sowohl Farbvertiefungen als auch Farbverluste beobachten, die wir nicht weiter verfolgten, weil sich jeweils nicht ein Einzelwert, sondern die Werte der ganzen Reihe gleichsinnig, gleichmäßig und in

Tabelle II.

Nr.	p_H	Niederungsmoor zentrifugiert bei 3000 Umdr./Min.	Niederungsmoor zentrifugiert bei 15 000 Umdr./Min.	Schwarzerde zentrifugiert bei 3000 Umdr./Min.	Schwarzerde zentrifugiert bei 15 000 Umdr./Min.	Farbkohle zentrifugiert bei 3000 Umdr./Min.	Farbkohle zentrifugiert bei 15 000 Umdr./Min.
		Extinktionen der Natriumoxalat-Extrakte:					
1	1,2	0,38	—	0,17	—	0,12	—
2	2,2	0,54	—	0,35	—	0,48	—
3	3,2	0,67	—	0,77	—	2,33	—
4	4,5	0,77	0,49	0,92	0,87	2,47	2,20
5	5,3	0,91	0,71	0,97	0,90	2,74	2,48
6	6,2	0,91	—	1,06	—	2,97	—
7	7,2	0,91	0,73	0,88	0,84	3,38	3,11
8	8,1	0,90	0,71	1,10	1,06	3,48	3,48
9	9,2	0,89	0,72	1,13	1,07	3,58	3,58
10	10,1	0,89	0,74	1,21	1,06	3,58	3,59
11	11,3	0,89	(0,73)	1,21	—	3,74	(3,68)
12	1,25 Proz. NaOH	0,90	(0,76)	0,69	—	3,75	3,80
13	6,5 Proz. NaOH	0,76	—	0,50	—	2,79	—
14	12,5 Proz. NaOH	0,75	—	0,46	—	3,10	—
		Extinktionen der NaOH-Extrakte:					
1	1,3	0,08	—	0,013	—	0,14	—
2	2,1	0,14	—	0,031	—	0,47	—
3	3,2	0,26	—	0,071	—	2,20	—
4	4,2	0,27	0,27	0,070	0,038	2,44	2,36
5	5,0	0,29	0,30	0,071	0,044	2,55	2,46
6	6,1	0,29	—	0,078	—	3,63	—
7	7,3	0,45	0,31	0,081	0,053	3,68	3,26
8	8,3	0,50	0,35	0,076	0,049	3,88	3,47
9	9,2	0,50	0,40	0,086	0,053	3,78	3,71
10	10,3	0,46	0,35	0,082	0,051	3,75	3,74
11	11,0	,50	—	0,087	—	3,85	(3,61)
12	1,25 Proz. NaOH	0,46	—	0,059	—	4,17	(3,79)
13	6,5 Proz. NaOH	0,44	—	0,047	—	3,75	—
14	12,5 Proz. NaOH	0,45	—	0,050	—	3,95	—

[8]) Chainski, Chem. Centralblatt II, 3, 2869 (1936).

[9]) Wo. Ostwald und A. Steiner, Kolloid-Beih. 21, 97 (1925).

ungefähr gleichem Ausmaß änderte, so daß die Beantwortung unserer Frage dadurch nicht berührt wurde. Völlig konstante Eigenschaften sind in derartigen verschieden übersättigten Systemen, die dauernd dem Einfluß von fortschreitender Reaktion, Hydrolyse, Flockung, Niederschlagsabscheidung, Oxydation und Polymerisation oder Kondensation unterworfen sind, nicht vor einer merklichen Alterung zu erwarten.

Aus Tab. II u. Fig. 2 u. 3 ergibt sich zunächst, daß in Übereinstimmung mit älteren Beobachtungen eine Verschiebung der p_H-Werte einer Humatlösung zum sauren Gebiet eine Extinktionsminderung herbeiführt — ab p_H 2 beginnt die sichtbare Flockung —; eine Verschiebung zum alkalischen Gebiet verursacht eine Farbvertiefung, die bei allen Versuchen, also bei neutral und bei alkalisch hergestellten Präparaten von p_H 8 an ungefähr einen Höchstwert erreicht, der sich auch bis zu p_H 12 nicht nennenswert ändert. Erst bei Zugabe von großen Mengen überschüssiger Natronlauge — die Lösungen enthalten 1, 6, 12 und 25 Proz. NaOH — geht die Extinktion bei den Neutralextrakten erheblich, bei den alkalischen Extrakten merklich zurück.

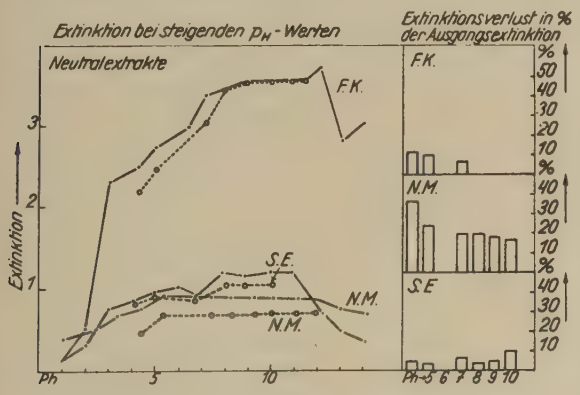


Fig. 2

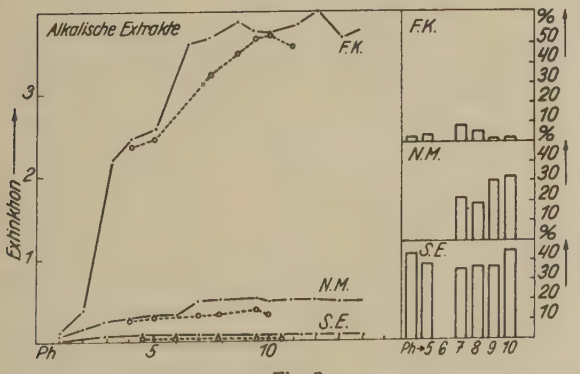


Fig. 3

Extinktion vor dem Ultrazentrifugieren
Extinktion nach dem Ultrazentrifugieren

Fig. 2. und 3. Die Extinktionen der neutral und alkalisch extrahierten Lösungen in Abhängigkeit vom pH-Wert. Die Schaubilder rechts zeigen den Extinktionsverlust durch die Behandlung in der Ultrazentrifuge bezogen auf die Ausgangsextinktion. Ausgangsextinktion = 100 Proz.

Diese Abhängigkeit vom p_H-Wert, mit der sich schon Simon[10]), Springer[11]) u. a. beschäftigten, wurde gelegentlich zum Teil auf ein tautomeres Verhalten der Huminsäuren zurückgeführt, was für die Extinktionsänderung zwischen p_H 5 und 7 auch nach unseren Beobachtungen durchaus möglich ist, besonders bei den alkalisch bereiteten Extrakten. Ein wesentlicher Teil dieser Farbgewinne ist aber einfach auf eine Änderung der Teilchengröße, auf Flockungsvorgänge zurückzuführen, was sich leicht bei einer Prüfung der Lösungen durch Zentrifugieren und Ultrazentrifugieren nachweisen läßt.

Wenn man die Extinktion einer Humatlösung nach dem Zusatz von NaOH mißt und die Extinktion nach dem Zentrifugieren bei 3000 Umdrehungen/Min. wieder mißt, so ergibt sich, fast bei jedem p_H-Wert und jedem Extrakt eine Extinktionsabnahme, die bei Zugabe von großen Mengen Alkali bis zu 50 Proz. beträgt. Dabei ist besonders zu bemerken, daß vor dem Extinktionsabfall in der Kurve, also einem p_H-Wert z. B. 13 eine deutliche Extinktionszunahme zu beobachten ist; wir deuten diesen Extinktionsanstieg, der auch bei der Behandlung in der Normalzentrifuge bleibt, als beginnende Flockung, bei der die Teilchen noch nicht sedimentieren. Bei der Behandlung der Lösungen von S.E. und N.M. in der Ultrazentrifuge bei 15000 Umdrehungen/Min. = ca. 15000 g zeigen sich ganz erhebliche Extinktionsverluste, und zwar bei allen p_H-Werten und bei allen Extrakten. In den Fig. 2 und 3 sind die Extinktionen nach der Behandlung in der Ultrazentrifuge durch Punktlinien verbunden. Bei der Farbkohle wurden bei p_H 10 bis 12 Lösungen festgestellt, die bei den beschriebenen Versuchsbedingungen keinen Farbverlust zeigten. Dies deutet vielleicht auf auch sonst zu vermutende grundsätzliche Unterschiede zwischen diesen Körpern und den üblichen Humusstoffen hin; vielleicht ist aber auch die Neigung dieser Lösung zur schnellen Farbzunahme beim Stehen an der Luft die Erklärung. Die Extinktionsabnahme durch die Behandlung in der Ultrazentrifuge beträgt, wie sich aus den Schaubildern der Tabelle ergibt, die den durch Ultrazentrifugieren herbeigeführten Farbverlust, ausgedrückt

[10]) K. Simon, a. a. O.

[11]) U. Springer, a. a. O. Z. Pflanzenernhrg. Düng. Bodenkunde Abt. **15**, 312 (1928); Die Bestimmung der organischen Substanz im Boden. ibid., **22**, 135 (1931); Neuere Methoden zur Kennzeichnung der organischen Substanz im Boden und ihre Anwendung auf Bodentypen und Humusformen. ibid., **34**, 1 (1934); Farbtiefe und Farbcharakter von Humusextrakten in Abhängigkeit von der Alkalikonzentration.

im Anteil aus der Ausgangsextinktion, wiedergibt, zwischen 5 und 45 Proz. Ein Teil der durch die alkalische Flockung herbeigeführten Farbvertiefung ist schon so weit koaguliert, daß selbst das schwache Schwerefeld von 15000 g ausreicht, um einen größeren Teil zur Sedimentation zu bringen. Lösungen, die bei schon 3000 Umdrehungen/Min. einen Farbverlust zeigten, wurden nicht weiter untersucht.

Aus diesen Feststellungen ergibt sich folgender Vorschlag für die kolorimetrische Humussäurebestimmung in kalt bereiteten Extrakten. Die Farbvertiefung beim Alkalisieren der untersuchten grundsätzlich verschiedenen Na-Humatlösungen beruht zum großen Teil auf einer beginnenden Flockung, die vom p_H-Wert der Lösungen abhängig ist; da sich aber die Extinktion dieser Lösungen von p_H 8 bis p_H 12 wenig ändert, also bei genügend sorgfältiger Arbeit reproduzierbar ist, werden kalt bereitete Na-Humatextrakte möglichst in dem genannten p_H-Bereich gemessen. Stärkere Alkalisierung, über p_H 12 ist zu vermeiden, da wie z. B. bei 1 und mehr Prozent NaOH enthaltenden Lösungen die Flockung weiter geht und zur Bildung von gröberen Teilchen führt, die sich schon nach einiger Zeit in Ruhe, bestimmt bei der Behandlung in der üblichen Zentrifuge 3000 Umdrehungen/Min. absetzen, wodurch ein Extinktionsverlust herbeigeführt wird. Unter derartigen Bedingungen besteht offenbar kein Zusammenhang zwischen Extinktion und Gehalt an Humat, was besonders bei der Bearbeitung verschiedener Humuspräparate, z. B. mit verschiedenem Gehalt an Grau- und Braunhuminsäure oder Fulvosäure, die sich als nicht fällbar immer als Restextinktion bemerkbar macht, zu unrichtigen Gehaltsangaben führen kann.

Einige Versuche mit KCl- und NaCl-Zusätzen lassen unter ähnlichen Verhältnissen ebenfalls Flockungseffekte erkennen, bei denen jedoch wahrscheinlich infolge des Fehlens der OH-Ionen die kolloide Dimension schnell durchlaufen wird, so daß schon bei geringen Na- oder K-Ionenzugabe Extinktionsverluste eintraten.

Über die Feststellungen bei den Trübungsmessungen und Extinktionsmessungen bei Licht von anderen Wellenlängen an den untersuchten Lösungen, die für die Behandlung dieser Frage keine Bedeutung hatten, wird an anderer Stelle berichtet.

Zusammenfassung.

In Na-Humatlösungen verschiedener Herkunft (Schwarzerde, Niederungsmoor und Gahrenberger Farbkohle) und verschiedener Herstellungsweise (neutral mit $Na_2C_2O_4$ und mit NaOH extrahiert), die durch Zugabe von NaOH oder $(COOH)_2$ auf verschiedene p_H-Werte gebracht waren, wurde die Extinktion und deren Abnahme bei Zentrifugieren bei 3000 Umdrehungen/Min. und 15000 Umdrehungen/Min. gemessen. Es ergab sich, daß ein wesentlicher Teil der durch Alkalisieren herbeigeführten Farbvertiefung bei 3000 Umdrehungen/Min. noch nicht, wohl aber bei der Zentrifugierung in der Ultrazentrifuge bei 15000 Umdrehungen/Min. sedimentierte. Es ergibt sich daraus, daß die Farbvertiefung beim Alkalisieren zum erheblichen Teil auf eine beginnende Flockung zurückzuführen ist, die noch nicht zur Niederschlagsbildung führt, sondern offenbar unter dem Einfluß der NaOH-Ionen eine längere Zeit stabile Dispersion bildet. Die Vorschrift, derartige Na-Humatlösungen vor dem Kolorimetrieren zu alkalisieren, erfährt zweckmäßig eine Modifizierung in dem Sinne, daß man eine Alkalisierung über p_H 8 aber höchstens bis zu p_H 11,5 vorschreibt, um sicher zu gehen, daß durch diese beginnende Flockung der Höchstfarbwert erreicht wird, nicht jedoch durch Niederschlagsbildung Extinktionsverluste eintreten.

Es ergibt sich aus der vorliegenden Untersuchung eine Bestätigung der von Wo. Ostwald und A. Steiner vertretenen Auffassung, daß Alkalihumatlösungen unter üblichen Bedingungen merkliche Mengen kolloider Anteile enthalten, was durch die seinerzeit gewählte Bezeichnung Alkalikolloidhumate zum Ausdruck gebracht werden sollte.

Strukturmechanik zähelastischer Kontinua, VIII.

Zur Aggregationskinetik molardisperser Systeme.

Von H. Umstätter (Ploesti, Rumänien). (Eingegangen am 17. März 1943)

Vor einiger Zeit[1]) wurde gezeigt, daß es eine untere mechanische Teilbarkeitsgrenze der Materie gibt, diesseits welcher der Molekülbegriff in seiner klassischen Definition problematisch wird. Bei fortgesetzter Polymerisation muß einmal die Summe aller Gruppenkohäsionen gleich oder größer werden als der Wert einer normalen Valenz. Wird ein solches Gebilde mechanisch beansprucht, so kann es bei günstiger Lagerung geschehen, daß nicht Molekül an Molekül abgleitet, sondern eine Valenz gelöst wird. Wir haben dann den Fall, daß man durch rein mechanische Einwirkunger che-

[1]) H. Umstätter, Kolloid-Z. **102**, 232; **103**, 7 (1943).

mische Zersetzung hervorrufen kann. Versuche in dieser Richtung wurden von Heß[2]) angestellt. Es kann heute als experimentell gesichert gelten, daß ein mechanischer Abbau hochpolymerer Substanzen möglich ist.

Diese Tatsache verstößt aber gegen den klassischen Molekülbegriff, wonach das Molekül die letzte mechanisch teilbare Einheit und mithin alleiniger Träger aller physikalischen Eigenschaften sei. Der Chemiker bezeichnet zwar alle durch echte Valenzen verketteten Atomgruppierungen als Moleküle, aber setzt dennoch stillschweigend voraus, daß, wenn er seine Substanz vor der Analyse fein pulverisiert, sie in diesem Zustande noch die gleiche chemische Konstitution hat wie vorher.

Dies ist nicht die einzige Schwierigkeit, die sich der Definition des Makromolekülbegriffes entgegenstellt. Man darf nämlich nie vergessen, daß der Molekülbegriff ursprünglich aus dem Gaszustande abgeleitet wurde und sich auf das Gesetz von Avogadro stützt, wonach gleiche Gasvolumina, bei gleichem Druck und gleicher Temperatur, auch gleiche Anzahl Moleküle enthalten. Es ist daher zweckmäßig, bei allen Revisionen unklar gewordener Begriffe auf ihre ursprüngliche Festlegung zurückzugreifen. Im Falle der Zellulose oder der Polystyrole und der übrigen hochpolymeren Körper würde das bedeuten, daß diese gemäß dem Gasgesetze

$$PV = RT \quad (V = 22{,}4\ l) \qquad (1)$$

eine Dichte von

$$\frac{400{,}000}{22{,}400} = 17{,}85\ \text{g/ccm}$$

im idealen Gaszustande haben müßten, wenn das heute für diese Körper angenommene Molargewicht von 400000 richtig wäre. Die Tatsache, daß diese hochpolymeren Substanzen nicht vergasbar sind, beweist zunächst nur, daß dieses nicht direkt prüfbar ist. Wir wissen aber, daß diese Substanzen eine solche „übermetallische" Dichte nicht einmal im flüssigen oder festen Zustande aufweisen trotz des hohen Kohäsionsdruckes, unter dem sie stehen, der sie eigentlich noch dichter als im Gaszustande bei 0° C und 1 atü machen sollte.

Als einzige Erklärung bleibt übrig, daß die Voraussetzungen zur Gültigkeit des idealen Gasgesetzes nicht mehr zutreffen. Dieses setzt starre Kugeln voraus, was bei den langgestreckten Hochpolymeren keineswegs zutrifft. Diese Grundkörper führen vielmehr um frei drehbare Valenzen unabhängig voneinander kinetische Wärmebewegungen aus, die sich statistisch wie Einzelmoleküle von weit geringerer Größe verhalten, obwohl sie valenzchemisch miteinander verkettet sind.

[2]) Privatmitteilung von Herrn Prof. Heß.

Daraus geht hervor, daß ein Makromolekül sich nicht nur rein mechanisch „zerreißen" läßt, sondern es kann sich vom Standpunkte der kinetischen Wärmetheorie aus gesehen schon als „dissoziiert" verhalten, bevor noch die Valenzverkettung gelöst ist. Auch dieser Tatbestand ist durch Arbeiten von Fr. Klages, Fr. Kircher und J. Fessler[3]) in einer Reihe höchst interessanter Arbeiten experimentell nachgewiesen worden, indem sie zeigen konnten, daß Polydepside sich kryoskopisch so verhalten, als ob sie dissoziiert wären, ohne daß eine wirkliche Dissoziation durch Leitfähigkeitsmessungen nachgewiesen werden konnte. Die untersuchten Substanzen hatten nur eine so geringe Molekülgröße, daß deren Konstitution und Molargewicht durch Endgruppenbestimmung noch sicher aufgeklärt werden konnte.

Es ist nun interessant zu erforschen, bis zu welcher Größe sich nur vom rein kinetischen Standpunkte aus Moleküle vergrößern lassen, ehe sie anfangen gruppenweise Eigenbewegungen auszuführen und gegebenenfalls, wenn die kinetische Energie dazu ausreicht, beginnen zu zerfallen. Während wir aus den Gruppenkohäsionen, die sich aus den Viskositätskurven ergeben, auf eine mechanische Beständigkeitsgrenze von rund 20000 gekommen sind, ergibt sich aus den Gruppenkohäsionen, die M. Dunkel aus Verdampfungswärmen errechnete,

Tabelle I.

$-CH_3$	1780 cal
$=CH_2$	1780
$-CH_2-$	990
$=CH-$	990
$-\overset{\vert}{C}H-$	380
$-O-$	1630
$-OH$	7250
$=CO$	4270
$-CHO$	4700
$-COOH$	8970
$-COOCH_3$	5600
$-COOC_2H_5$	6230
$-NH_2$	3530
$-Cl$	3400

eine Grenze zu rund

$$\frac{70000}{990} = 71$$

CH_2-Gruppen in einer Paraffinkette oder einem Molargewicht von $71 \cdot 14 = 990$. Das ist in der Tat etwa die Grenze, bis zu der Kohlenwasserstoffe im höchsten Vakuum (etwa durch Kurzwegdestillation) gerade noch unzersetzt destillierbar sind. Bei den übrigen Verbindungen, bei denen die Kohäsion auf Kosten der Valenz steigt, ist

[3]) Fr. Klages, Fr. Kircher und J. Fessler, Ann. Chem. 541, 17.

diese Grenze noch niedriger. Wie die Versuche von Klages, Kircher und Fessler[3]) zeigen, beginnen bei den sauerstoffhaltigen Polydepsiden die intramolaren kinetischen Wärmebewegungen schon bei einer Molekülgröße von rund 680. Daraus geht hervor, daß es valenzchemisch verkettete, aber durchaus unabhängig voneinander bewegliche Atomgruppierungen gibt.

Es ist nun die Frage berechtigt und interessant, ob es umgekehrt auch Atomgruppierungen gibt, die nicht valenzchemisch miteinander verkettet sind und kinetisch sich doch als eine bewegliche Einheit verhalten. Hier muß sofort bemerkt werden, daß dies durch Dampfdruckmethoden nicht entschieden werden kann, weil solche Aggregationen so locker konstelliert sein können, daß sie beim Verdampfen in die wahren Moleküle zerfallen. Grundsätzlich müssen solche Aggregationen mit schwächeren Kräften als die einer thermischen Behandlung untersucht werden. Viskositätsmessungen scheinen hierfür geradezu prädestiniert. Um dies zu prüfen, ist aber die Kenntnis einer kinetischen Theorie der inneren Reibung erforderlich.

Kinetische Theorie der Viskosität.

Die hydrodynamischen Gleichungen haben ergeben[4]), daß sich Tangentialstörungen mit endlicher Geschwindigkeit senkrecht zur Ebene der Scherverformung in Form einer kompressionslosen Scherungswelle fortpflanzen. Diese Scherungswelle ist der Dispersion unterworfen und muß der Dispersionsgleichung von Rayleigh[5])

$$c' = c - \lambda \, dc/d\lambda \qquad (2)$$

gehorchen, worin c' Gruppengeschwindigkeit, c Phasengeschwindigkeit, λ Wellenlänge bedeuten. Die Gruppengeschwindigkeit ist diejenige, mit der das Energiezentrum der Wellenbewegung fortschreitet.

Man kann sich nun nach den Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung[6]) ausrechnen, wie groß der Bruchteil der Energiezentren ist, deren Geschwindigkeit zwischen c' und $c' + dc$ liegt. Er beträgt, wie hier nicht näher ausgeführt werden kann,

$$dN/N_0 = \sqrt{M/2\pi RT} \cdot e^{-Mc^2/2RT} \cdot dc, \qquad (3)$$

worin M Massenträgheit des Energiezentrums, R Gaskonstante, T absolute Temperatur und c die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Scherwellen bedeuten. Bezeichnet man die abwandernde Energie Mc^2 mit negativem Vorzeichen und setzt die Zahl dN derjenigen Zentren, deren Geschwindigkeit zwischen c' und $c' + dc$ liegt, der Viskosität proportional (was insofern berechtigt ist, als die innere Reibung der Dispersion $\lambda dc/d\lambda$ proportional sein muß), so erhält man

$$\eta/\eta_0 = \sqrt{M/2\pi RT} \, e^{Mc^2/2RT} \Delta c \qquad (4)$$

oder

$$\ln \eta = \frac{\ln M_0}{2} + A \cdot M - B, \qquad (5)$$

worin A und B Konstanten sind für eine bestimmte Temperatur. Diese Gleichung sagt aus, daß das Energiezentrum der Scherwelle durch seine Massenträgheit die Viskosität verursacht. Ist dieses Energiezentrum mit dem Molekül identisch, dann ist also der Logarithmus der Viskosität mit dem Molargewicht kovariant, aber nur im Bereiche höherer Molargewichte annähernd linear proportional. Bei kleineren Molargewichten steigt die Viskosität steiler an, wie folgende theoretisch gezeichnete Diagramme zeigen. Auch diese Beziehung läßt sich beweisen für homologe Reihen, bei denen man

$$c^2 = E/\varrho = \mu/\pi \qquad (6)$$

konstant setzen darf. So ergeben z. B. höhermolare Erdölkohlenwasserstoffe gleicher Struktur Geraden, wenn man $\ln \eta$ als Funktion des nach Beckmann bestimmten Molargewichtes M aufträgt.

Da die Molekülmassen additiv sind, müßten auch die Logarithmen der Viskositäten der Komponenten additiv sein. Bei Kohlenwasserstoffen ist dies der Fall, wovon man praktisch bei den Mischungsdiagrammen Gebrauch macht. Auch bei vielen Lösungen Hochpolymerer in mikromolaren Lösemitteln ist der in Fig. 1 und 2 dargestellte Verlauf realisiert, wie aus Veröffentlichungen[7]) von Staudinger hervorgeht.

Somit kann diese Beziehung als theoretisch gut fundiert und experimentell hinreichend gestützt angesehen werden. Um so erstaunlicher ist es daher, wenn es eine Reihe von Substanzen gibt, die trotz nahezu gleicher Viskosität bei einem bestimmten Mischungsverhältnis dennoch ein stark ausgeprägtes Maximum der Viskosität aufweisen. Wenn man hier nicht eine übermäßig starke Erhöhung des Binnendruckes annehmen will, muß an eine Vergrößerung der Teilchen gedacht werden. Die nähere Betrachtung ergibt in der Tat in allen Fällen, daß solche Maxima stets bei äquimolaren Mischungsverhältnissen oder deren Vielfachen auftreten. Dies ist aber das typische Kennzeichen chemischer Reaktionen. Ein wesentlicher Unterschied besteht allerdings. Dieser Vorgang geht mit viel geringerer Wärmetönung vor sich. Außerdem können die Kompo-

[4]) H. Umstätter, Kolloid-Z. **75**, 135 (1935).
[5]) Grimsehl, Physik (Leipzig 1923).
[6]) Fowler, Statistische Mechanik (Leipzig 1931).
[7]) R. Fordyce und H. Hibert, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1912 (1939); R. Houwink, J. prakt. Chem. **157**, 15 (1940).

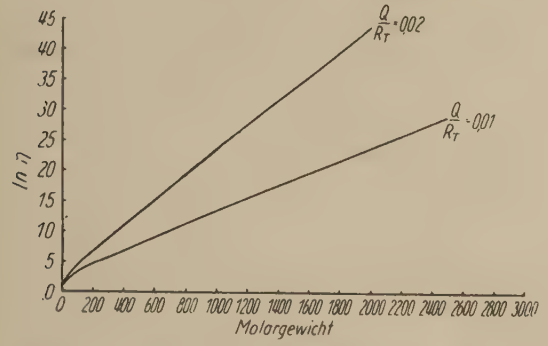


Fig. 1
Theoretischer Verlauf der Viskositäts-Molargewichtsfunktion.

nenten durch Destillation voneinander getrennt werden. Allerdings sind Gemische mit Viskositätsmaximum oft sogenannte azeotropische Gemische, die bei einem konstanten Siedepunkt in ganz bestimmter Zusammensetzung übergehen. Trotzdem sieht man diese nicht als chemische Individuen an, weil sie durch Operationen mit geringem Energieaufwand wieder getrennt werden können. Beispielsweise kann man sie durch selektiv wirkende Lösemittel herauslösen, manchmal ausfrieren usf.

Es ist daher zweckmäßig, hier nicht von einer chemischen Reaktion zu sprechen, sondern von einer physikalischen Aggregation. Das Gebilde, das hierbei entsteht, ist darum auch kein Molekül, sondern ein Myzell. Die gegenseitige Verknüpfung wird nicht durch eine Konstitutionsformel charakterisiert, sondern durch eine Konstellationsformel. An Stelle des Valenzstriches tritt die Kohäsion, die gestrichelt gezeichnet wird.

Die Konstellation des Myzells.

Als erstes interessiert uns hierbei das Wasser. Das Wasser sollte seinem geringen Molargewicht 18 zufolge ein Gas sein, etwa wie NH_3, HCl, H_2S, CH_4, die z. T. noch höhere Molargewichte aufweisen. Tatsächlich ist es aber eine Flüssigkeit, die in ihren Eigenschaften denen des Zyklohexans und Benzols am nächsten kommt[8]).

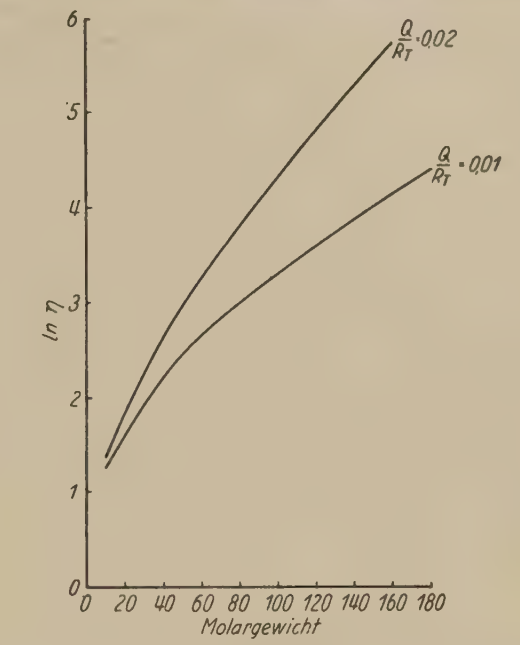


Fig. 2
Theoretischer Verlauf der Viskositäts-Molargewichtsfunktion.

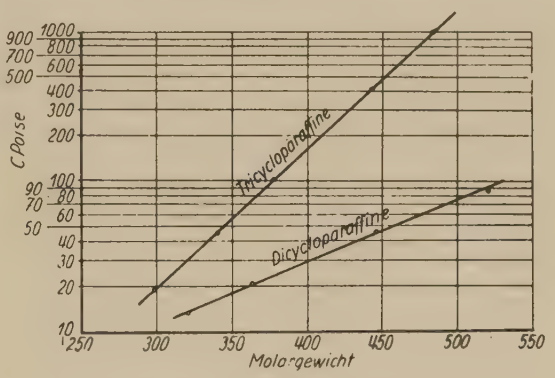


Fig. 3
Experimenteller Verlauf der Viskositäts-Molargewichtsfunktion.

Daraus geht hervor, daß die physikalischen Eigenschaften des Wassers hinsichtlich Schmelzpunkt, Siedepunkt, Viskosität, Brechungsquotient und Dichte sich teilweise denen des Benzols,

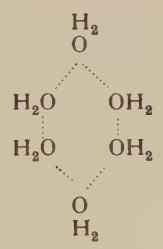
Tabelle II.

	Wasser	Zyklohexan	Benzol
Molgewicht	18	84,1	78
Viskosität/20° C	1,00 Zentipoise	0,93 Zentipoise	0,642 Zentip.
Schmelzpunkt	0° C	+6,4° C	+5,5° C
Siedepunkt	100° C	80,8° C	80,2° C
Dichte	1,00 g/ccm	0,66 g/ccm	0,884 g/ccm
Brechungsquotient	1,333	1,3751	1,5014
Oberflächenspannung	72 Dyn/cm	25,7 Dyn/cm	29,16 Dyn/cm
Dielektrische Konstante	81	unter 2	2,288
Schmelzwärme	79,7 cal/g	7,41 cal/g	30 cal/g
Verdampfungswärme	539 cal/g	87,3 cal/g	95 cal/g
rez. Relaxationsdauer	$154 \cdot 10^{10}$ sec^{-1}	—	$45{,}9 \cdot 10^{10}$sec^{-1}

[8]) H. Umstätter, Kolloid-Z. **102**, 232; **103**, 7 (1943).

teilweise denen des Zyklohexans nähern. Wesentliche Unterschiede bestehen nur hinsichtlich der Schmelzwärme, Verdampfungswärme und Relaxationsdauer. Letztere ist insofern interessant, als sie bei Wasser so liegt, daß sich darin kaum eine der bekannten Flüssigkeiten lösen dürfte[9]). Setzt man aber ein sechsmal so hohes Molargewicht für Wasser ein, so erhält man eine $\sqrt{1/6} = 0{,}408$fache reziproke Relaxationsdauer, also 154, $0{,}408 \cdot 10^{10} = 62{,}8 \cdot 10^{10}$, die auffallend gut mit den Werten für Methanol und Glyzerin übereinstimmen, mit denen Wasser unbegrenzt mischbar ist.

Es ist daher wahrscheinlich, daß Wasser aus einem Sechsring folgender Konstellation besteht. (Wegen der hohen Dielektrizitätskonstante des Wassers kann dieser Ring nicht starr sein, wegen der geringen Dielektrizitätskonstante des Eises ist der Ring im Eise starr.)



Diesen Ring kann man sich zunächst eben vorstellen, doch ist zu beachten, daß diese Flüssigkeit eine hohe Dielektrizitätskonstante aufweist, so daß die Wassermoleküle sich innerhalb dieses Myzells in die Richtung des elektrischen Feldes einstellen können und ihre Orientierungspolarisation vollständig behalten. Die Wassermoleküle oszillieren also etwa so wie die Doppelbindungen des Benzols in der Kékuléschen Benzolformel. So ist auch verständlich, weshalb Wasser die sehr leichten Gase Ammoniak, Salzsäure usw. noch so hervorragend löst, obwohl diese wegen ihres kleinen Molargewichtes und ihrer geringen Oberflächenspannung eine sehr hohe reziproke Relaxationsdauer aufweisen müssen. Das Wasser hat eben mehrere Relaxationsdauern: eine, die dem Molekül zukommt, und eine, die dem Wassermyzell zukommt. Das Wasser hat daher ein Myzellargewicht von $18 \times 6 = 108$. Es kommt darin dem Heptanmolekül in seiner Größe (100) nahe und stimmt hinsichtlich seines Siedepunktes (98,4) überein. Dieses ebene Wassermyzell nimmt beim Erstarren im Eiskristall die Form des Trans-Zyklohexans an, indem es eine trydimitähnliche (hexagonal holoedrische) Kristallstruk-

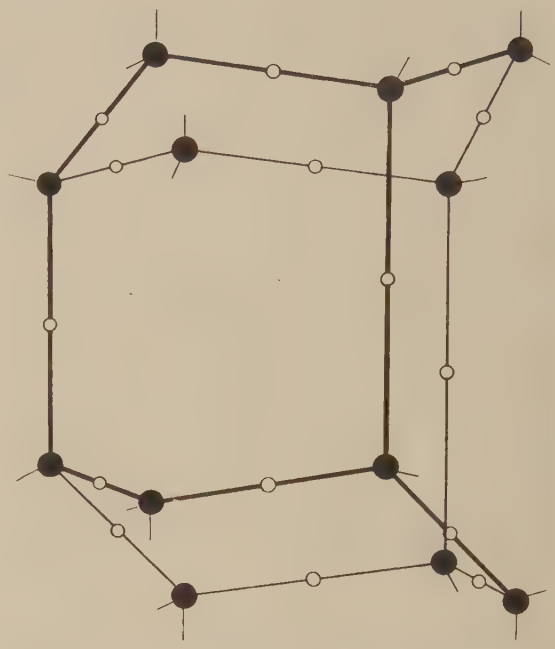


Fig. 4. Elementarkörper des Eiskristalles (hexagonal).

tur erhält (Fig. 4), die bereits aufgeklärt ist[10]). Man sieht daraus, um wieviel mehr das Myzell die physikalischen Eigenschaften wiedergibt als das Molekül. Ähnlich gebaute und gleichgroße Myzelle haben auch ähnliche physikalische Eigenschaften. Dasselbe kann vom Molekül nicht behauptet werden. Das Molekül ist nur selten auch der Elementarkörper des Kristalles. Dagegen ist das Kristallsystem einer Verbindung schon im Flüssigkeitszustande präformiert. Dem Kristalliten im festen Körper entspricht das Myzell in der Flüssigkeit, wie dies schon von Nägeli ausgesprochen wurde[11]). Vermischen wir Methanol mit Wasser in verschiedenen Proportionen und bestimmen die Viskosität der Mischung, so finden wir nicht das logarithmische Mittel der Viskositäten der beiden Komponenten, sondern einen Wert, der viel höher liegt als der höchste Viskositätswert einer Komponente. Dies ist nach den bisherigen Ausführungen nur plausibel, wenn eine Aggregation stattgefunden hat. Bei 0° C liegt dieses Maximum bei 31 Proz. Methanol, d. h. es ist eine Aggregation nach folgendem Schema wahrscheinlich

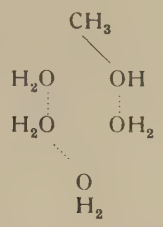
CH_3OH	+	$4\,H_2O$	=	$(CH_3OH)(H_2O)_4$
32 g		72 g		104 g
30,8 Proz.		69,2 Proz.		100 Proz.

woraus sich folgende Konstellation für das Methanol—Wassermyzell ergeben würde

[9]) Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen.

[10]) K. H. Meyer und H. Mark, Grundlagen der hochpolymeren Chemie (Leipzig 1940).

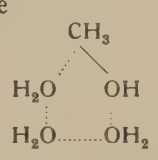
[11]) Die Mizellartheorie, C. Naegeli-Ostwalds Klassiker Nr. 227, S. 60.



Dieses Myzell ist ungleichmäßig gebaut und würde als Molekül ein Dipolmoment haben. Es wird also zur Dipolassoziation neigen und wahrscheinlich das doppelte Myzellargewicht aufweisen. So erklärt sich die etwa 4mal so hohe Viskosität als die von Methanol und die etwa 2mal so hohe Viskosität als Wasser. Bei 30° C verschiebt sich das Maximum auf 37 Proz. gemäß dem Schema

$$\begin{array}{lll} CH_3OH + 3\,H_2O & = & (CH_3OH)(H_2O)_3 \\ 32\text{ g} \quad 54\text{ g} & & 86\text{ g} \\ 37{,}2\text{ Proz.} \quad 62{,}8\text{ Proz.} & & 100\text{ Proz.} \end{array}$$

und entsprechend der physikalischen Konstellation der Moleküle

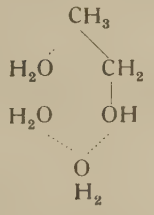


also ein Fünferring, wenn man an der Tendenz der Wassermoleküle zur Ringbildung festhalten will. Man sieht, wie sehr die Konstellation eines Myzells von der Temperatur abhängt. Schon 30° C genügen, um eine vollständige Umstellung des ganzen Ringsystems zu bewirken. Auch diese Empfindlichkeit des Myzells ist ein Grund dafür, daß es sich hier nicht um chemische Valenzbetätigungen, sondern um bloße Kohäsionswirkungen handelt.

Aethanol—Wassergemische zeigen bei 46 Proz. Aethanol und 30° C ein Maximum, so daß man folgendes Aggregationsschema annehmen kann

$$\begin{array}{lll} C_2H_5OH + 3\,H_2O & = & (C_2H_5OH)(H_2O)_3 \\ 46\text{ Proz.} \quad 54\text{ Proz.} & & 100\text{ Proz.}, \end{array}$$

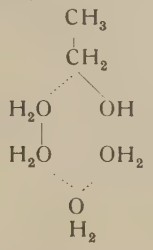
so daß das Myzell wahrscheinlich folgendermaßen konstelliert ist



Bei 0° C verschiebt sich dieses Maximum nach 39 Proz. Aethanol entsprechend dem Aggregationsschema

$$\begin{array}{lll} C_2H_5OH + 4\,H_2O & = & (C_2H_5OH)(H_2O)_4 \\ 46\text{ g} \quad 72\text{ g} & & 118\text{ g} \\ 39\text{ Proz.} \quad 61\text{ Proz.} & & 100\text{ Proz.} \end{array}$$

und der Konstellation

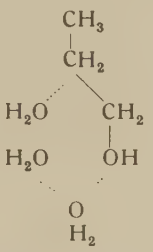


Hier muß nicht unbedingt eine Ringerweiterung angenommen werden, es kann auch bei tiefer Temperatur die Methylgruppe aus dem Ring gedrängt werden. Der dadurch bedingte stärker polare Charakter bewirkt auch eine fast 4mal so starke Erhöhung der Viskosität als Wasser.

Bei Propylalkohol findet man ein Maximum bei etwa 53 Proz., die Aggregationsgleichung ergibt

$$\begin{array}{lll} C_3H_7OH + 3\,H_2O & = & (C_3H_7OH)(H_2O)_3 \\ 60\text{ g} \quad 54\text{ g} & & 114\text{ g} \\ 52{,}7\text{ Proz.} \quad 47{,}3\text{ Proz.} & & 100\text{ Proz.}, \end{array}$$

also ebenfalls recht gut übereinstimmend. Wahrscheinlich würden auch hier bei tieferen Temperaturen genauer 3 Moleküle Wasser und bei noch höheren 2 Moleküle Wasser gebunden werden, so daß dieses Ergebnis bei mittleren Temperaturen ein Gemisch der beiden Myzellarten darstellt. Mit drei Molekülen Wasser käme dem Myzell folgende Konstellation zu

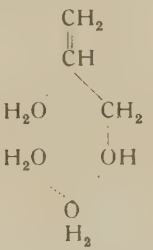


Allylalkohol dagegen weist ein Maximum bei gleichen Teilen Wasser und gleichen Teilen Allylalkohol auf. Dies entspricht einer Aggregation von

$$\begin{array}{l} CH_2{=}CH{-}CH_2OH + 3\,H_2O = (CH_2{=}CH{-}CH_2OH) \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad (H_2O)_3 \end{array}$$

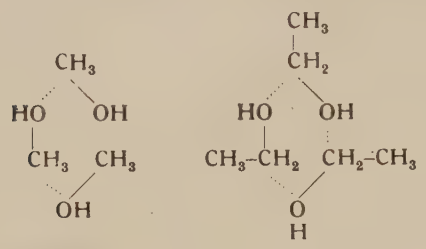
$$\begin{array}{lll} 58\text{ g} \quad 54\text{ g} & & 112\text{ g} \\ 51{,}8\text{ Proz.} \quad 48{,}2\text{ Proz.} & & 100\text{ Proz.}, \end{array}$$

entsprechend einer Konstellation von

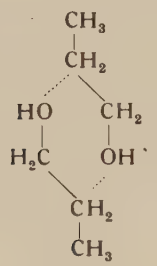


Mit anderen Worten, alle Alkohole streben den Sechsring an, entsprechend der Konstellation des Wassermyzells, so daß den Alkoholen selbst

wahrscheinlich folgende Konstellation zukommt



Methanol Aethanol

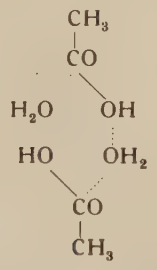


Propanol

Essigsäure und Wasser weisen ein Viskositätsmaximum bei 77 Proz. Säure über den ansehnlichen Bereich von 0° C bis 60° C auf, entsprechend einer Aggregation von

$$\underset{\substack{60\text{ g}\\77\text{ Proz.}}}{CH_3COOH} + \underset{\substack{18\text{ g}\\23\text{ Proz.}}}{H_2O} = \underset{\substack{78\text{ g}\\100\text{ Proz.}}}{(CH_3COOH)(H_2O)}$$

und einer Konstellation von



Die Beständigkeit dieses Myzells über 60° C hinaus läßt vermuten, daß durch die Beanspruchung des Wassermoleküls mit den starken Kohäsionen der benachbarten OH-Gruppe und der ebenfalls festen CO-Gruppe das Wassermolekül bereits so gelockert wird, daß es dissoziieren kann, insbesondere wenn man die stark asymmetrische Beanspruchung durch das doppelt gebundene Sauerstoffatom berücksichtigt. Dadurch kommt der schwach saure Charakter dieser Säure zum Ausdruck. Der Übergang von einer rein physikalischen zu einer mehr chemischen Beanspruchung macht sich hier bereits bemerkbar. Noch deutlicher ist dies bei den Schwefelsäure—Wassergemischen. Diese haben ein Maximum bei 84 Proz. Schwefelsäure und ein Minimum bei 92 Proz. Schwefelsäure entsprechend den Aggregationsgleichungen

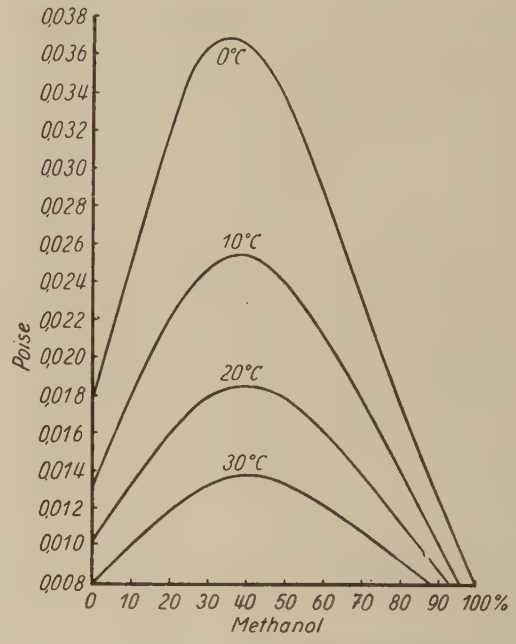


Fig. 5. Viskosität von Methanol-Wassergemischen.

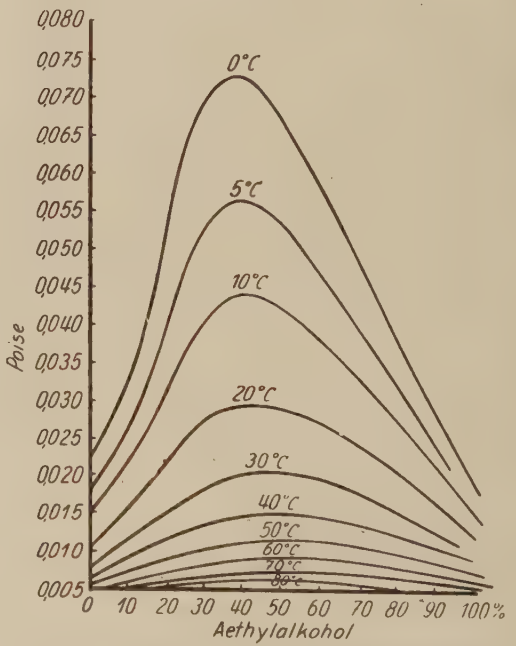


Fig. 6. Viskosität von Aethylalkohol-Wassergemischen.

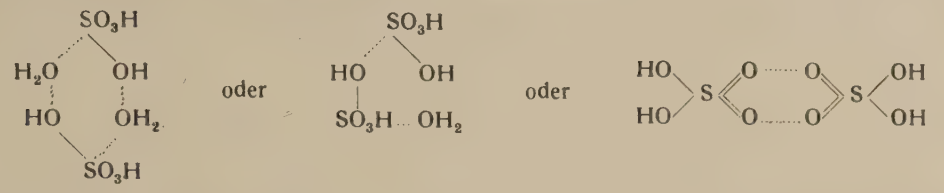
$$\underset{\substack{98\text{ g}\\84,5\text{ Proz.}}}{H_2SO_4} + \underset{\substack{18\text{ g}\\15,5\text{ Proz.}}}{H_2O} = \underset{\substack{116\text{ g}\\100\text{ Proz.}}}{(H_2SO_4)(H_2O)}$$

und

$$\underset{\substack{196\text{ g}\\91,6\text{ Proz.}}}{2\,H_2SO_4} + \underset{\substack{18\text{ g}\\8,4\text{ Proz.}}}{H_2O} = \underset{\substack{204\text{ g}\\100\text{ Proz.}}}{(H_2SO_4)_2(H_2O)}$$

Da die Viskosität der Schwefelsäure selbst sehr hoch ist, kann sie nicht gut monomolar sein. Wenn man auch hier wieder die Verkettungstendenz des Wassers berücksichtigt, gelangt man

zu folgenden plausiblen Konstellationen für die verschiedenen Hydrate der Schwefelsäuren

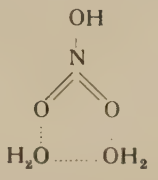


Man ersieht daraus, wie wieder die Hydrate durch die asymmetrische Beanspruchung des Wassermoleküls im Sechserring und Fünferring zur Dissoziation neigen, während die konzentrierte Schwefelsäure symmetrisch gebaut und daher undissoziiert ist.

Salpetersäure—Wassergemische weisen zwischen 10 und 40° C Maxima der Viskosität bei einer Zusammensetzung von 66 Proz. Salpetersäure auf. Dies entspricht einer Aggregation von

$$HNO_3 + 2\,H_2O = (HNO_3)(H_2O)_2$$
$$63\text{ g} \qquad 32\text{ g} \qquad 95\text{ g}$$
$$66{,}3\text{ Proz.} \quad 33{,}7\text{ Proz.} \quad 100\text{ Proz.}$$

Diese Säure ist dünnflüssig und hat wahrscheinlich nur ein kleines Myzell, so daß man eine Konstellation von



annehmen kann. Auch hier sind zwei stark asymmetrisch beanspruchte Wassermoleküle, die zur Dissoziation Anlaß geben. Die Tendenz des sauren 5-wertigen Stickstoffes, sich dem alkalischen dreiwertigen zu nähern, führt zu dieser Konstellation. (Es macht sich die Tendenz zur Bildung des Hydroxylamins bemerkbar.) Diese Beispiele könnten noch beliebig weit fortgesetzt werden. Eine Reihe von Versuchen sind von Kurnakov[12]) ausgeführt worden, der bei seiner Darstellung direkt Molprozente aufgetragen hat. So haben

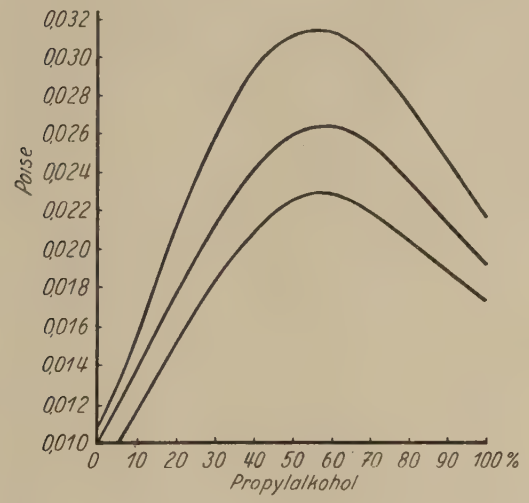


Fig. 7. Viskosität von Propylalkohol-Wassergemischen.

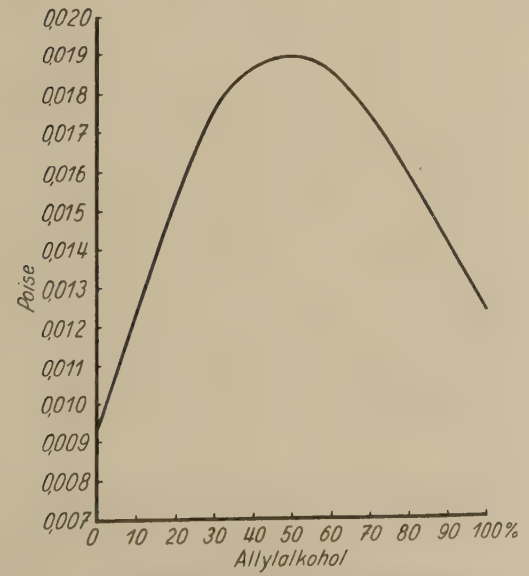


Fig. 8. Viskosität von Allylalkohol-Wassergemischen.

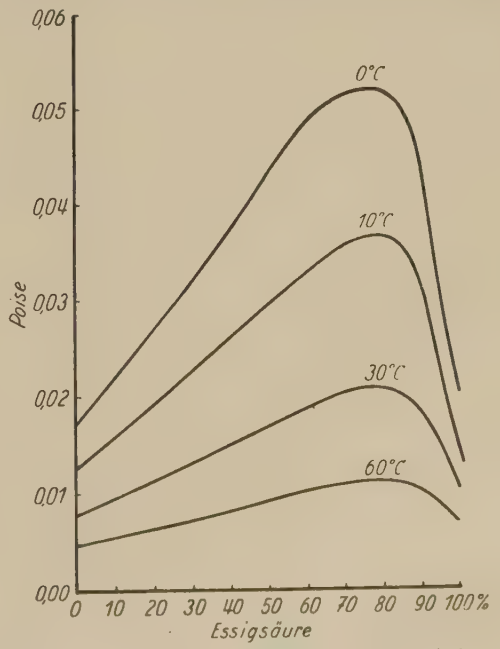


Fig. 9. Viskosität von Essigsäure-Wassergemischen.

[12]) N. Kurnakow und Zemcuzni, Z. physik. Chem. 83, 481 (1931).

zwei Mole Metakresol mit einem Mol Anilin ein Maximum. Auch hier wieder die Tendenz des basischen Anilinstickstoffes, zwei saure OH-Gruppen des Metakresols zu aggregieren. Ebenso das basische Pyridin, zwei Mole Essigsäure oder Buttersäure zu einem Mizell zu vereinigen. Ebenso Ortotoluidin mit zwei Molen Metakresol. Es ist unverkennbar, daß die Amine sich hier gleichartig verhalten, d. h. mit sauren Molekülen in gleicher Zahl verbinden. Sie haben also ebenso wie Atome eine Wertigkeit, auch eine „Zähligkeit". Dagegen weisen Methylanilin und Allylsenföl ein scharfes Maximum bei genau 50 Molprozenten auf. Dasselbe nur noch auffallender und mit einer ungeheuren Viskositätssteigerung verbundene, sehr scharf ausgeprägte Maximum zeigt ein äquimolares Gemisch von Phenylsenföl und Diäthylamin. Daraus geht hervor, daß Senföle die gleiche Zähligkeit aufweisen wie die Amine (auch Pyridine).

Das liegt wahrscheinlich an der Ausgleichstendenz des basischen Aminstickstoffes mit dem sauren Isothiozyanstickstoff. Dies ist weiter nicht erstaunlich; da sich der intramolare Kräfteausgleich innerhalb des Moleküles aus sterischen Gründen nicht vollziehen kann, so erfolgt dieser innerhalb des Myzells. Das Myzell ist also nicht nur das nächst kompliziertere Gebilde innerhalb der Stufenleiter der diskreten Bausteine der Materie

Elektron, Atom, Molekül, Myzell, Kristallit,

sondern auch das ausgeglichenere, aber auch empfindlichere. Um ein Molekül zu zersetzen, sind in der Regel hunderte von Graden Temperaturerhöhung nötig, um ein Myzell zu zergliedern, nur wenige zehn Grade Temperaturerhöhung. Der Kristallit dagegen zerspringt in der Regel schon innerhalb des wenige oder Bruchteile von Graden betragenden Temperaturintervalles im Erstarrungsgebiet in die Kristallite.

So wie die Aktivierungswärme ein Maß für die Beständigkeit einer Verbindung ist und ihre Kenntnis ein integrierender Bestandteil der Reaktionskinetik ist, so ist die Mobilisierungsenergie ein Maßstab für die Beständigkeit des Myzells in der Aggregationskinetik. So wie makromolare Substanzen weniger beständig sind als mikromolare, so ist auch im allgemeinen das Makromyzell (oder kurz die Micelle, wie sie oft genannt wird) weit weniger beständig als das Mikromyzell (oder kurz das Myzell). Das solvatisierte Makromolekül von kolloiden Dimensionen kann als ein solches Makromyzell oder Micelle aufgefaßt werden. Die hohe Zähligkeit der Hochpolymeren, die natürlich ein Vielfaches des Grundmols betragen muß, bringt es mit sich, daß eine solche Micelle so viele Lösemittelmoleküle mitschleppt, daß es selbst in verdünntester Lösung eine enorme Viskosität aufweist. Diese Viskosität ist aber von der Schubspannung abhängig. Das bedeutet, daß die Mobilisierungsenergie so gering ist, daß man bereits mit kleinen Schubkräften, die noch keine

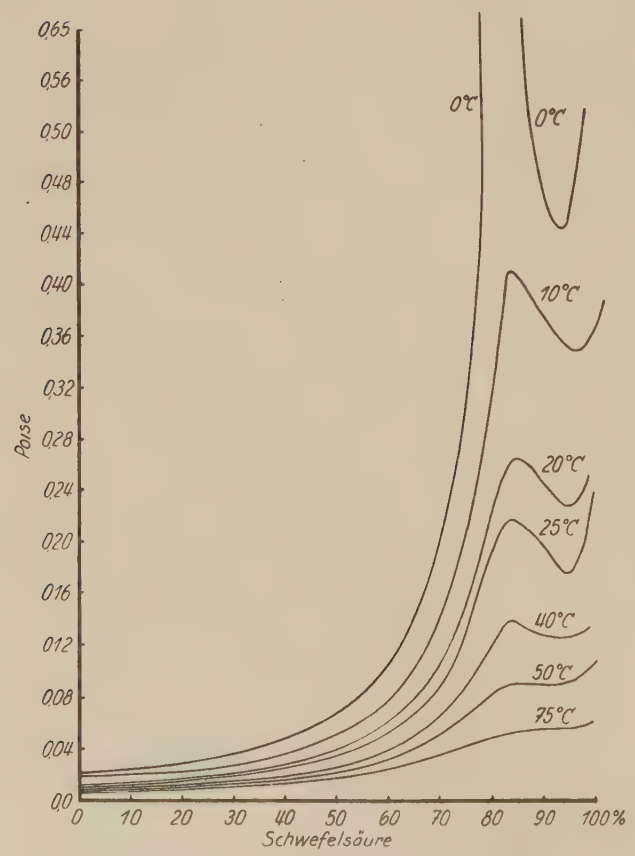


Fig. 10. Viskosität von Schwefelsäure-Wassergemischen.

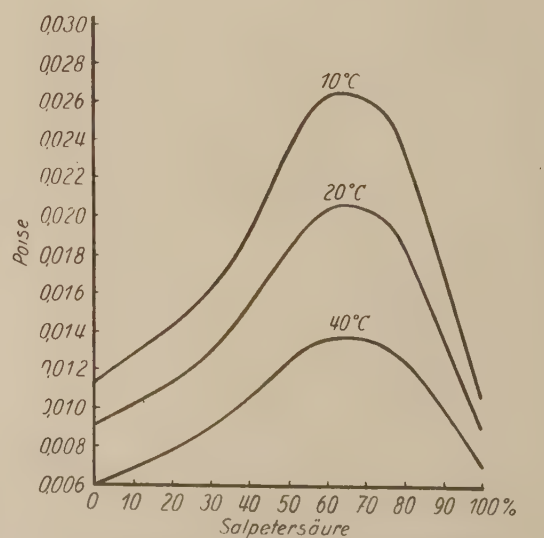


Fig. 11. Viskosität von Salpetersäure-Wassergemischen.

merkliche Temperaturerhöhung hervorrufen, die Myzelle zerstören kann (Abstreifung der Solvathülle, Strukturzerstörung). Bei mikromolaren Myzellen müßten erheblich höhere Tangentialdrucke aufgewandt werden, die heute nur schwer realisierbar sind, weil sie bereits eine Erwärmung der Flüssigkeit zur Folge hätten, ehe man an eine Zerstörung solcher Mizellen denken kann. Selbst wenn dies gelänge, wäre es dann schwer zu entscheiden, ob es ein thermischer oder mechanischer Effekt wäre. Nicht alle Aggregationen sind indessen so fest wie die von Dipolassoziationen oder sonstigen Verbindungen mit stark unausgeglichenen intramolaren Kräften. Bei Kohlenwasserstoffen, die nur schwache Dipolmomente haben und in ihren Ketten selbständig bewegliche Teile aufweisen, sind die Aggregationen nur durch sehr genaue Messungen festzustellen. Immerhin kann schon heute gesagt werden, daß die langkettigen Kohlenwasserstoffe gegenüber den polyzyklischen hauptsächlich darum fluider sind, weil sie mehr frei drehbare Gruppen enthalten, die sich kinetisch wie kleine Moleküle verhalten, während die zyklischen mit kurzen Seitenketten schwache Momente aufweisen und daher zur Aggregation neigen.

Dieses Problem ist von erheblicher Bedeutung in der Praxis für die Erforschung der Schmierölkohlenwasserstoffe. Allgemein interessant ist jedoch, daß man Beziehungen zwischen Viskosität und Molargewicht von allgemeiner Gültigkeit ohne Berücksichtigung der Aggregationserscheinungen nicht aufstellen kann. Nur bei Kohlenwasserstoffen, wo solche Aggregationen wegen des schwach polaren Charakters nicht zu befürchten sind bzw. nicht so sehr ins Gewicht fallen, kann man annähernd gültige Beziehungen erwarten. Dies liegt hauptsächlich daran, daß der Träger der Viskositätseigenschaften gar nicht das Molekül ist, sondern das Myzell und bei Kohlenwasserstoffen diese beiden Begriffe häufig identisch sind. In all den Fällen, wo dies nicht der Fall ist, muß vorsichtig verfahren werden.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, daß man bei höher molaren Substanzen in manchen Lösemitteln sowohl zu hohe als auch zu niedrige Molargewichte finden kann. Das liegt daran, daß beim Vorhandensein frei drehbarer Atomgruppierungen diese sich kinetisch so verhalten können, als wären sie dissoziiert, obwohl sie valenzchemisch miteinander verkettet sind. Andererseits können sich stark unausgeglichene Moleküle im flüssigen Zustande zum Ausgleich ihrer intramolaren Energiedifferenz so aggregieren, daß sie sich kinetisch wie assoziiert verhalten, obwohl sie durch keinerlei Valenzkräfte miteinander verknüpft sind. Das Studium dieser Verhältnisse ist eine Frage der Aggregationskinetik, die an einer Auswahl bekannter Beispiele illustriert wird. Daraus ergibt sich, daß die Träger der Viskositätseigenschaften nur in den seltensten Fällen die Moleküle selbst sind und die ideale Ausnahme bilden. Wir sind vielmehr genötigt, durch Kohäsionskräfte zusammengehaltene Molekülgruppen im flüssigen Zustande anzunehmen, die wir nach Nägeli als Myzelle (das Myzell) bezeichnen. Diese sind als die eigentlichen Träger der Viskositätseigenschaften anzusehen.

Aus dem Hygiene-Institut der Universität Leipzig (Direktor: Prof. Dr. med. et phil. E. G. Dresel).

Über Desaggregationen des Hühnerpestvirus.

Von Erwin Weineck (Leipzig). (Eingegangen am 3. April 1943)

Geht man von der Vorstellung aus, daß das Molekulargewicht der Proteine keine konstante Größe ist, sondern, wie die Arbeiten von Svedberg[1]), Burk und Greenberg[2]) und Felix[3]) beweisen, von verschiedenen Faktoren abhängig ist, so durfte man auf analoge Verhältnisse bei den Viren, welche sich durch hohe Molekulargewichte auszeichnen, schließen. Verbindet man mit dieser Vorstellung gleichzeitig eine andere, daß nämlich die Viruskörper in den üblichen Lösungsmitteln, Wasser, Kochsalzlösung und Phosphatpufferlösung, Aggregate darstellen, die einen genau bestimmbaren Wirkungseffekt (Virulenztiter) erkennen lassen, der eine meßbare Grenze (Infektionstiter) nicht überschreitet, so würde eine Zunahme des Virulenzeffektes, erwiesen durch Titration nach Zehnerpotenzen im Tierversuch, eine Desaggregation der Viruspartikel (Moleküle) erkennen lassen.

In diesem Zusammenhang sei darauf verwiesen, daß solche Desaggregationen infolge von Partikelspreitung beim Virus von Bloch[4]) für das Coli-Lysin S und von Weineck[5]) für das Lapine-Virus mit Hilfe der Zerschäumung erzielt wurden. Die von Bloch versuchte Spreitung der Hühnerpestpartikel mit Hilfe der Spumierung hatte zwar ein negatives Ergebnis. Jedoch sei auf eine Arbeit von Doerr und Gold und Doerr

[1]) The Svedberg, Nature Suppl. **1937**, 139.
[2]) N. F. Burk und D. M. Greenberg, J. biol. Chem. **1937**, 87.
[3]) K. Felix in: Chemie und Physiologie des Eiweißes (Dresden 1938).
[4]) H. Bloch, Arch. Virusforschg **1**, 560 (1940).
[5]) E. Weineck, Kolloid-Z. **100**, 403 (1942).

und Seidenberg[6]) verwiesen, in welcher ein Potenzierungseffekt (Zunahme des Virulenztiters um eine Zehnerpotenz) beim Hühnerpestvirus beschrieben wird. Die hierzu gegebene Erklärung, daß es sich dabei um eine infolge der Adsorption bewirkte Zunahme des Virus handele, möchte ich damit erklären, daß diese Zunahme des Virulenztiters nur im Sinne einer Spreitung der Hühnerpestpartikel möglich ist. Infolgedessen mußte auch das Hühnerpestvirus grundsätzlich desaggregierbar sein. Es war jedoch notwendig, gemessen an den negativen Ergebnissen Blochs, einen anderen Virusträger (virushaltige Leber) als Material zu nehmen.

Aus diesen Gründen wurde versucht, die Hühnerpest-Viruspartikel in Harnstofflösungen, Lösungen von Aminosäuren und im Serum zu desaggregieren. Über diese Versuche sei im folgenden berichtet.

Aussichtsreich für solche Desaggregationen des Virus erschienen zunächst Versuche mit Harnstofflösungen, bei welchen nach Angaben von Svedberg für Kasein, Hämoglobin, Ovalbumin usw. eine Zerlegung der Moleküle eintritt. Diese Svedbergschen Versuche waren mit konzentrierten Harnstofflösungen durchgeführt worden, mußten jedoch hinsichtlich der Desaggregation des Viruskörpers der Hühnerpest in der vorliegenden Untersuchung einmal mit Rücksicht auf die Stabilität des Virus, zum anderen wegen der Verträglichkeit der Lösung im Tierversuch auf die Konzentrationen 1, 3 und 5 Proz. modifiziert werden. Ferner waren Versuche mit Aminosäurelösungen erfolgversprechend, wozu Sarkosin-, Asparaginsäure- und Glykokoll-Lösungen verwendet wurden. Entsprechend den Beobachtungen von A. S. Mc Farlane[7]) wurde ferner in reinen Serumlösungen desaggregiert, obwohl nach den Ergebnissen von Bloch mit Hilfe der Zerschäumung in genuinem Hühnerpestserum eine Potenzierung des Infektionstiters nicht erzielt wurde. Diese Lösungen wurden von uns zerschäumt und unzerschäumt im Tierversuch titriert.

Methodisch wurde dabei so verfahren, daß für sämtliche Versuche hühnerpesthaltige Leber als Material verwendet wurde. Nach der gewichtsmäßigen Bestimmung (nach Trocknung im Exsikkator) wurden in jedem Falle die zerkleinerten Leberpartikel mit den entsprechenden Lösungen zermörsert, filtriert, bei 4° C durchgekühlt und nach 4 Stunden die Verdünnungsreihen nach Zehnerpotenzen bei einer Temperatur von 25° C mit den entsprechend vorgewärmten Lösungsmitteln vorgenommen. Diese Lösungen wurden den Versuchstieren (Kanarien - Stieglitz - Bastarden) intramuskulär (1 cm³) injiziert. Das Virusausgangsmaterial ist der Hühnerpeststamm Ungarn, den wir der Liebenswürdigkeit des Herrn Prof. Fortner vom Reichsgesundheitsamt verdanken.

Die für die einzelnen Versuche erforderlichen Angaben sind aus der beigefügten Tabelle ersichtlich. Danach ergeben sich für die zur Durchführung der Desaggregationen verwendeten Lösungen folgende im Tierversuch ermittelte Titer:

Tabelle I.

Hühnerpestvirus gelöst in	p_H	Hühnerpestvirus mg	Infektionstiter 10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}
Harnstoff 1 Proz. . . .	5,59	550	+	+	—	—	—
Harnstoff 3 Proz. . . .	5,50	250	+	+	—	—	—
Harnstoff 5 Proz. . . .	5,40	335	+	+	—	—	—
Glykokoll 1 Proz. . . .	5,76	250	+	+	+	+	—
Sarkosin 0,5 Proz. . .	6,05	200	+	+	+	—	—
Asparaginsäure 1 Proz.	3,00	180	+	+	—	—	—
Rinderserum Verd. NaCl unzerschäumt 1:10.	7,00	330	+	+	—	—	—
Rinderserum zerschäumt CO_2 Verd. NaCl 1:10	7,77	330	+	+	—	—	—
Glyzerin — NaCl 6:4 (NaCl 0,85 Proz.) zerschäumt	6,32	500	+	+	—	—	—
NaCl 0,85 Proz. Kontrolle	6,35	350	+	+	—	—	—

Bei den Spreitungsversuchen werden die zerschäumten Lösungen innerhalb einer Stunde nach Beendigung der Manipulation im Tierversuch titriert. Das Verdünnungsmedium ist in diesem Falle immer 0,85 Proz. Kochsalzlösung.

[6]) R. Doerr und E. Gold, Z. Hyg. **113**, 645 (1932); R. Doerr und Seidenberg, Z. Hyg. **144**, (1933).

[7]) A. S. Mac Farlane, Biochem. J. **29**, 407 (1935).

Viruslösungen in Ammonsulfat 10 Proz. unter Zusatz von Aminosäuren, welche nach den bekannten Eigenschaften des Ammonsulfates gegenüber Viruskörpern wahrscheinlich zu weiteren interessierenden Aufschlüssen geführt hätten, wurden von den Versuchstieren nicht vertragen; sie gingen nach Verimpfung derselben unter schockartigen Zuständen innerhalb weniger Stunden zugrunde.

Die mit dem Hühnerpestvirus erzielten Desaggregationen ergeben somit folgendes Bild. Eine in ihrem physiologischen Verhalten normale konstante Viruslösung (Lebermaterial) zeigt in sämtlichen Kontrollversuchen ein Infektionsmaximum von 350 mg · 10^{-4} (titriert im Tierversuch). Die, entsprechend den Versuchen von The Svedberg, unternommenen Desaggregationen der hühnerpesthaltigen Leberlösungen ergeben folgende Werte. Es gelingt, in einer 1proz. Glykokoll-Lösung das Hühnerpest-Virus soweit zu desaggregieren, daß es einem Titer von 250 mg · 10^{-6} entspricht. Mit einer 0,5proz. Sarkosinlösung wird infolge von Molekülspaltung ein Viruseffekt (nach Titration) von 200 mg · 10^{-5} erzielt. Daraus darf gefolgert werden, daß die Zerlegung der Hühnerpestpartikel in einer 1proz. Glykokoll-Lösung, gemessen an der titrationsmäßigen Viruszunahme von rund 2 Zehnerpotenzen, sehr weitgehend ist. Auch in einer 0,5proz. Sarkosinlösung tritt eine Molekülspaltung des Viruskörpers ein, denn bei der Titration ist eine Potenzierung des Virus hinsichtlich der Infektiosität um mehr als eine Zehnerpotenz erkennbar, wenn man die Gewichtsmengen des Kontrolltestes zugrunde legt. Die übrigen durch Aminosäuren bedingten Einflüsse auf das Hühnerpestvirus sind unerheblich. Interessant ist folgende Beobachtung, daß bei der Zerschäumung von Virusleberlösungen (Partikelspreitung) beim Hühnerpestvirus ein hinsichtlich der Virulenz gesteigerter Effekt nicht erkennbar ist. Zur Erhöhung des dynamischen Schaumvolumens ist der Viruslösung (Kochsalz 0,85 Proz.) Glyzerin zugesetzt worden. Aber auch in diesem Fall war der Virulenztiter, verglichen mit der Kontrolle, unverändert (500 mg · 10^{-4}). Die beabsichtigte Spreitung der Hühnerpestpartikel im unverdünnten Rinderserum hatte ebenfalls ein negatives Ergebnis. Die Beobachtungen zeigen also mit den von Bloch angestellten Versuchen volle Übereinstimmung. Zu den Desaggregationen sowie den Spreitungsversuchen des Hühnerpestvirus darf nachgetragen werden, daß zu jeder einzelnen Versuchsreihe entsprechende Kontrollen mit einer Virus-Kochsalzlösung vorgenommen wurden. Die Infektionstiterbestimmung der Kontrollen hatte in keinem Falle ein höheres Resultat als 350 mg · 10^{-4}.

Zusammenfassend ist zu bemerken, daß durch die Einwirkung von Aminosäuren (Glykokoll 1 Proz. und Sarkosin 0,5 Proz.) der Viruskörper der Hühnerpest, der in einer normalen Lösung (z. B. NaCl-Lösung) eine Aggregation von Partikeln darstellt, in Teilketten zerlegt werden kann, was nach den in letzter Zeit entwickelten Ansichten über den Bau der Proteine als eine Desaggregation betrachtet werden muß. Solche Desaggregationen von Viruskörpern sind wahrscheinlich auf die in der vorliegenden Untersuchung beschriebenen Methoden nicht beschränkt.

Aus der Kolloidabteilung des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Leipzig.

Über die Entstehung kettenförmiger Aggregate bei der Koagulation.

Von K. Hoffmann (Leipzig). (Eingegangen am 20. April 1943)

Von verschiedenen Autoren sind Erscheinungen beschrieben worden, wonach sich kolloide Teilchen bei Koagulation zu mehr oder weniger regelmäßigen Ketten aneinanderlagern. Zum Teil besonders schön sind solche Aggregate bei der Ausflockung während der Elektrolyse erhalten worden. Aber auch Mikrophotographien oder übermikroskopische Bilder koagulierter Systeme zeigen diese Erscheinung in mehr oder weniger starkem Maße. Bei diesen läßt sich in der Regel feststellen, daß die Wahrscheinlichkeit linearer Aggregation, d. h., daß z. B. drei aufeinanderfolgende Teilchen in einer Richtung angeordnet sind, größer ist, als die einer vollkommen regellosen Orientierung.

Auf Anregung von Wo. Ostwald wurde versucht, ob sich für diese Tatsache nicht irgendeine theoretische Deutung finden läßt. Dabei haben sich in der Tat Anzeichen dafür ergeben, daß der Bildung kettenförmiger Aggregate eine höhere Wahrscheinlichkeit zukommt, worüber in folgendem kurz berichtet werden soll. Es sei bemerkt, daß bei dieser Ableitung auf eine eingehendere Berücksichtigung zwischenmolekularer Kräfte und Feldveränderungen verzichtet wurde, teils, um die Darstellung nicht zu sehr zu komplizieren, und um andererseits den Hauptgedanken klarer hervorzuheben.

Ausgangspunkt der Betrachtungen soll sein die rein elektrostatische Auffassung, wonach die Mizellen in einem Sol durch rein elektrostatische Kräfte am Zusammentreten und damit an der Koagulation gehindert werden sollen. Diese elektrostatischen Kräfte haben ohne Zweifel den größten Einfluß auf die Stabilität hydrophober Sole, sowie auch die größte Reichweite, während

die Attraktionskräfte van der Waalsscher Art, die mit einer weit höheren Abstandsfunktion abnehmen, erst dann eine Rolle spielen, wenn die Teilchen sich einander entsprechend genähert haben. Die Brownsche Bewegung schließlich sorgt für ein dauerndes Hin-und-Her-Bewegen der Partikeln. Die mittlere Energie der Temperaturbewegung von $3/2\,kT$ ist bei stabilen Solen nicht groß genug, die Partikeln entgegen ihrer elektrostatischen Abstoßung so weit zu nähern, daß Aneinanderlagerung auf Grund der Nahwirkungskräfte eintritt. Unter Einfluß von Elektrolyten z. B. können aber die Abstoßungskräfte soweit abgeschwächt werden, daß letztere einsetzen kann.

Zum Verständnis der Möglichkeit einer kettenförmigen Koagulation soll nun die Potentialverteilung um eine bereits fertige Kette betrachtet werden, die aus einer Anzahl von Einzel-

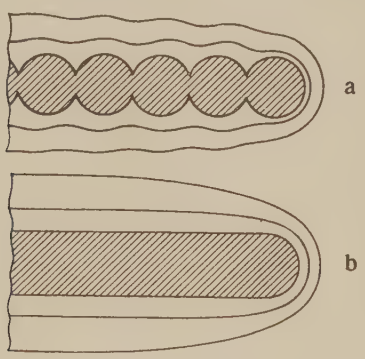


Fig. 1a u. b. Vergleiche einer Kette aus kugeligen Teilchen und einem Zylinder mit abgerundeten Stirnflächen.

teilchen besteht. Für unsere Betrachtungen können wir diese Kette durch einen Zylinder mit abgerundeten Enden ersetzen (Fig. 1b), wobei wir davon ausgehen, daß sich schon in geringer Entfernung die von den einzelnen Kugeln ausgehenden Felder gegenseitig überlappen, andererseits die betrachteten Abstände noch nicht so groß werden, daß die Längenausdehnung des Zylinders ebenfalls vernachlässigbar klein wird. Dann läßt sich die Potentialverteilung um dieses Gebilde, getrennt nach Zylindermantel und Kugelkappe nach den Gesetzen der Elektrostatik leicht angeben. Der Einfluß der Gegenionen soll in der Weise Berücksichtigung finden, daß in einer mittleren Entfernung (b) von einigen Teilchendurchmessern (a) das Potential = 0 gesetzt wird.

Es ergibt sich sodann für das Potentialfeld des zylindrischen Teiles:

$$V_z = -V_a \cdot \frac{\ln \frac{r}{b}}{\ln \frac{a}{b}},$$

sowie für die Potentialverteilung um die Kugelkalotte

$$V_k = V_a \cdot \left[\frac{a \cdot b}{(b-a)} \cdot \frac{1}{r} - \frac{a}{b-a}\right].$$

Diese beiden Potentialbeziehungen ergeben, wie man sich im einzelnen leicht überzeugt, für beide Grenzfälle $r = a$ und $r = b$ die verlangten Potentiale Va bzw. 0, und gehorchen außerdem den an das Zylinder- bzw. Kugelkondensatorfeld zu stellenden Anforderungen.

In der Tabelle I ist für ein praktisches Beispiel die Potentialverteilung in Abhängigkeit vom Abstand ausgerechnet, wobei als Va der Wert von 10 MV. angenommen ist, wie er bei teilweise entladenen Teilchen vorliegt und für einen Teilchendurchmesser von 10^{-5} cm ausgerechnet, und als Entfernung b, in der das Feld verschwindet, 10^{-4} cm gesetzt wird.

Tabelle I.

$a = 10^{-5}$ cm; $b = 10^{-4}$ cm; $Va = 10$ MV.

Entfernung cm	$V_{(z)}$ MV.	V_r MV.
$1 \cdot 10^{-5}$	10	10
$2 \cdot 10^{-5}$	7	4,5
$3 \cdot 10^{-5}$	5,2	2,6
$4 \cdot 10^{-5}$	4	1,7
$5 \cdot 10^{-5}$	3	1,1
$6 \cdot 10^{-5}$	2,3	0,7
$8 \cdot 10^{-5}$	1	0,3
$10 \cdot 10^{-5}$	0	0

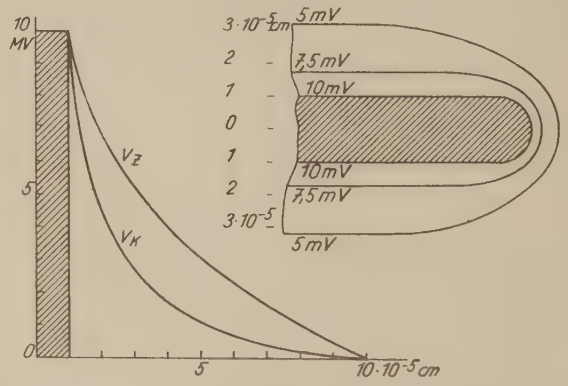


Fig. 2
Potentialabfall des zylindrischen (V_z) und des kugelförmigen Teiles (V_k) mit Potentiallinien um das Ersatzmodell.

In der Fig. 2 schließlich sind die Potentialverteilung für beide Fälle, und schließlich für das gewählte Modell zwei Kurven gleichen Potentials eingetragen.

Es geht hieraus mit großer Deutlichkeit hervor, daß die Potentialflächen an der Kugelkappe viel näher an der Oberfläche verlaufen wie für die zylindrische Fläche.

Wie bereits obenerwähnt, verleiht die Temperaturbewegung der Mizellen die Fähigkeit,

gegen eine bestimmte Potentialgröße anzulaufen. Nimmt man diese in Annäherung an tatsächliche Verhältnisse mit 5 oder 7,5 MV. an, so ergibt sich, daß an der Kappe die Teilchen viel näher herankommen können, als an der Zylinderfläche; so daß sie dort mit viel größerer Wahrscheinlichkeit in den Bereich der gegenseitigen Attraktionskräfte geraten und damit in der Tat mit bevorzugter Wahrscheinlichkeit an der Spitze anzulagern im Stande sind.

Natürlich ist der Unterschied nicht sehr groß, wie denn auch im allgemeinen die Kettenorientierung zwar merklich aber immerhin nicht in dem Maße in Erscheinung tritt, wie dies bei besonderen Versuchsbedingungen z. B. Koagulation in einem elektrischen Felde der Fall ist, aber in vielen Fällen bei genauerer Beobachtung zu finden ist.

In diesem Zusammenhang wäre noch auf eine weitere Kraftwertung des elektrischen Feldes hinzuweisen, die für zylindrische und kugelförmige Felder zu verschiedenen Ergebnissen führt, und zwar die Anziehungskraft des Feldgradienten auf den im Felde in den kugelförmigen Teilchen induzierten Dipol, welch letzterer noch von der Polarisierbarkeit der Teilchen abhängt.

Diese Kraft ist proportional der Feldstärke E, multipliziert mit dem Feldstärkegradienten dE/dz, die zunächst für allgemein und dann für unser obiges Beispiel angegeben sei.

Für den zylindrischen Fall ergibt sich

$$C_z = \frac{dV_z}{d_v} = - V_a \cdot \frac{1}{r \cdot \frac{a}{b}}$$

und

$$\frac{dC_z}{d_v} = + V_a \cdot \frac{1}{r^2 \cdot \frac{a}{b}},$$

während für die Kugelkalotte die Beziehungen

$$C_k = \frac{dV_k}{d_v} = - V_a \cdot \frac{ab}{(b-a)} \cdot \frac{1}{v^2}$$

und

$$\frac{dC_k}{d_v} = V_a \frac{ab}{2(b-a)} \cdot \frac{1}{v^3}.$$

resultieren.

Ausgerechnet ergibt sich für unser oben angeführtes Beispiel:

v (cm)	C_z (V/cm)	$\frac{dC_z}{dv}$ (V/cm²)	$C_z \cdot \frac{dC_z}{dv}$ (V^2/cm³)	C_k V/cm	$\frac{dC_k}{dv}$ (V/cm²)	$C_k \cdot \frac{dC_k}{dv}$ (V^2/cm³)
$1 \cdot 10^{-5}$	434	$4{,}3 \cdot 10^7$	$1{,}3 \cdot 10^{10}$	1111	$5{,}5 \cdot 10^7$	$6{,}2 \cdot 10^{10}$
$2 \cdot 10^{-5}$	217	$1{,}1 \cdot 10^7$	$2{,}3 \cdot 10^9$	280	$6{,}9 \cdot 10^6$	$1{,}9 \cdot 10^9$
$3 \cdot 10^{-5}$	145	$4{,}8 \cdot 10^6$	$7 \cdot 10^8$	123	$2{,}1 \cdot 10^6$	$2{,}6 \cdot 10^8$
$4 \cdot 10^{-5}$	108	$2{,}7 \cdot 10^6$	$2{,}9 \cdot 10^8$	69	$8{,}7 \cdot 10^5$	$6{,}0 \cdot 10^7$
$5 \cdot 10^{-5}$	87	$1{,}7 \cdot 10^6$	$1{,}5 \cdot 10^8$	45	$4{,}5 \cdot 10^5$	$2{,}0 \cdot 10^7$
$6 \cdot 10^{-5}$	72	$1{,}2 \cdot 10^6$	$8{,}6 \cdot 10^7$	31	$2{,}6 \cdot 10^5$	$8{,}1 \cdot 10^6$
$8 \cdot 10^{-5}$	54	$6{,}8 \cdot 10^5$	$3{,}7 \cdot 10^7$	17	$1{,}1 \cdot 10^5$	$1{,}9 \cdot 10^6$
$10 \cdot 10^{-5}$	43	$4{,}3 \cdot 10^5$	$1{,}9 \cdot 10^7$	11	$5{,}5 \cdot 10^4$	$6{,}2 \cdot 10^5$

Aus dieser Aufstellung geht ebenfalls hervor, daß zufolge des stärkeren Abfalles des Kugelfeldes sowohl die Feldstärke als auch der Feldstärkegradient in unmittelbarer Nähe der Oberfläche beträchtlich größer ist als im zylindrischen Falle. In dem Abstand r, in dem z. B. das ursprüngliche Potential auf die Hälfte abgesunken ist, erhalten wir dann die in der Tabelle eingekästelten Werte von $C \cdot \frac{dC}{dv}$.

Es sei allerdings noch bemerkt, daß eine zahlenmäßige Abschätzung für diese Anziehungskraft in dem betrachteten Falle einen Wert liefert, der sehr klein ist gegenüber den durch die elektrostatische Abstoßung bzw. durch die thermische Bewegung hervorgebrachten Kräften.

13/

Zusammenfassung.

Das in vielen Fällen zu beobachtende Zusammenlagern von kolloiden Teilchen zu kettenförmigen Aggregaten wird auf die unterschiedliche Feldverteilung an der Stirnfläche und der Außenoberfläche solcher Ketten zurückgeführt, bei der die elektrostatische Abstoßung an den Stirnflächen schneller verschwindet, so daß weitere Teilchen hier bevorzugt anlagern können.

Des weiteren wurde darauf hingewiesen, daß die Anziehung infolge Induktion von Dipolmomenten in den kolloiden Teilchen ebenfalls für die Stirnflächen größere Beträge liefert, wobei hier aber zu bemerken ist, daß diese Anziehung in den meisten Fällen größenordnungsmäßig nur wenig ins Gewicht fällt.

Lösungsmittelbeständige Filterfritten aus Kunststoffen.

I. Allgemeiner Teil.

Von H. Rudolph (Frankfurt a. M.) (Eingegangen am 9. April 1943)

Vor längerer Zeit wurde der Verfasser dazu angeregt, bei seiner Entwicklungsarbeit, deren Zweck und Ergebnis im folgenden zunächst kurz beschrieben wird, auch auf die Lösungsmittelbeständigkeit der nach seinem Verfahren hergestellten Filter bedacht zu sein, damit einmal eine in allen Teilen befriedigende Treibstoffiltration möglich wäre.

Vor rund 7 Jahren wurde es unternommen, Polymerisate und Kondensate als Rohstoffe für die Herstellung von Filterfritten heranzuziehen. Während die gleiche Entwicklung, soweit es sich um Filtergewebe und Filtersiebe handelt, bereits im Gange war (Pe-Ce-Gewebe, Hermannit, Vinoflex, später Perlon und Perluran), war es die Absicht, die dritte Art von Filtermitteln, nämlich technische Gerüststrukturen [porodine Systeme[1])] aus diesen neuen Stoffen aufzubauen. Der Gedanke liegt nun nahe, daß es sich hier um einen reinen Stoffaustausch gehandelt hat, derart, daß an Stelle des Glases in der Jenaer Fritte oder des Quarzkorns im technischen Filterstein das Kunststoffkorn gesetzt wurde. Das Gegenteil ist nun tatsächlich der Fall, wie man anschließend sehen wird. Bei der Herstellung der Kunststofffritten, die die generelle Handelsbezeichnung Flexolith führen, verfährt man folgendermaßen.

Körner aus Polymerisaten oder Kondensaten von einer bestimmten Größe und einer bestimmten Struktur werden durch gewisse noch näher zu beschreibende Maßnahmen oberflächlich so weit erweicht, daß sie untereinander klebefähig sind, und zwar gerade so weit, daß einerseits die Struktur des einzelnen Korns nicht oder nur sehr wenig verändert wird, und daß andererseits unter Druck keine Verdichtung, sondern eine gleichmäßige Porenbildung vor sich geht.

Soweit wäre tatsächlich ein Analogon zur anorganischen Fritte vorhanden.

Es sind nun aber die Bedingungen bemerkenswert, durch die das Erweichen unter den eben geschilderten Voraussetzungen bewirkt wird. Soweit die Kunststoffe ausgesprochen thermoplastische Eigenschaften haben und das Erweichungsintervall genügend groß ist, kann man diesen Vorgang durch Wärme durchführen. Man hat also scheinbar ganz ähnliche Verhältnisse wie beim anorganischen Rohstoff. Diesen Bedingungen entsprechen aber nur bei sehr niedriger Temperatur beständige Kunststoffe, und zwar:

Igelit und Vinol = Polyvinylchlorid,
Trolitul = Polystyrol
Plexigum = Methacrylsäuremethylester.

[1]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **55**, 268 (1931).

Diese Rohstoffe haben also den mit der Thermoplastizität zusammenhängenden, für die Anwendungstechnik entscheidenden Nachteil, daß sie nur bei zu niedriger Temperatur beständig sind. Man kann derartige Fritten bei recht vielen Vorgängen mit gutem Erfolg anwenden, kann sie aber bei weitem nicht bis 100° C beanspruchen. Umgekehrt hat eine Steigerung der Temperaturbeständigkeit Abnahme der Thermoplastizität, Verkleinerung des Erweichungsintervalles und Zunahme der Sprödigkeit zur Folge.

Hier war nun für die Weiterentwicklung eine Eigenschaft der Kunststoffe entscheidend, die den anorganischen Rohstoffen vollständig fehlt, nämlich die Löslichkeit bzw. Quellbarkeit in organischen Lösungsmitteln.

Behandelt man derartige Körner, anstatt sie zu erwärmen, mit Lösungsmitteln, in denen sich der Rohstoff auflöst, so erzielt man genau das gleiche wie durch Wärme. Die weitere Entwicklung hat dann gezeigt, daß wegen der Notwendigkeit der Erhaltung der Kornstruktur die Löslichkeit bis zur reinen Quellbarkeit zurückgedrängt werden muß. Dies geschieht entweder durch geeignete Auswahl des Lösungsmittels, das dann praktisch ein Nichtlöser, wohl aber ein Quellungsmittel ist, oder aber durch Verdünnung des Lösungsmittels mit Nichtlösern bis zur entsprechenden Herabsetzung der Löslichkeit. Durch diese Maßnahme ist es möglich, auch diejenigen Kunstrohstoffe zu verarbeiten, die sich durch ihr zu geringes Erweichungsintervall, eine Eigenschaft, die, wie eben erwähnt, mit der Beständigkeit bei höherer Temperatur zusammenhängt, der Verarbeitung entzogen. Dies sind insbesondere:

Iganil / Anilinformaldehyd,
Luvikan / Polyvinylkarbazol.

Man kann so unter Benutzung dieser zwei Kunststoffe bis zu einer Temperaturbeständigkeit von 180° C kommen. Interessant ist dabei, daß man derart das eben erwähnte Iganil überhaupt verarbeiten kann, obwohl es als praktisch beständig gegen Lösungsmittel gilt. Es ist eine Tatsache, daß Flexolithfritten aus Iganil mit Hilfe von verdünntem Zyklohexanon und anschließender Pressung herzustellen und mit diesem so hergestellten Filtermittel Lösungsmittel wie z. B. Treibstoffgemische zu filtrieren sind. Ehe damit auf das eigentlich hier zu behandelnde Problem eingegangen wird, seien einige Mikrophotographien derartiger Flexolithfritten wiedergegeben, die im Vergleich zu einer wiedergegebenen Glasfritte und einem keramischen Filterstein die

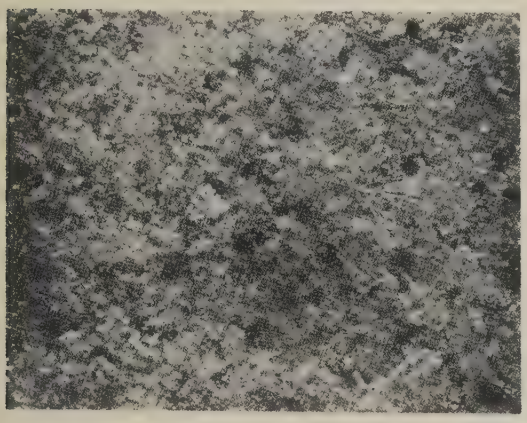


Fig. 1. Flexolithfritte, aus Plexigum, dicht gepreßt.

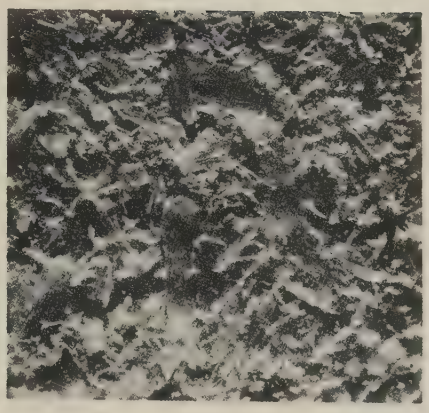


Fig. 4. Flexolithfritte aus Luvikan, faserig, feinporig

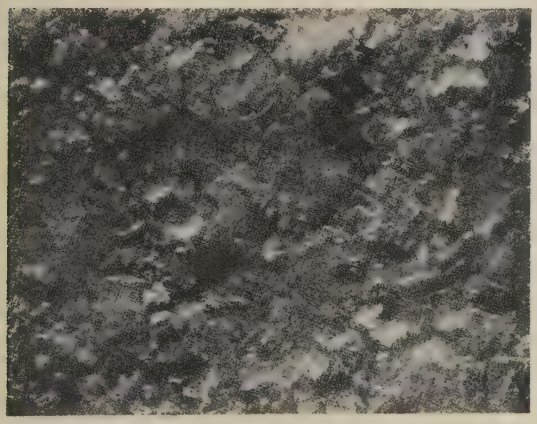


Fig. 2. Flexolithfritte aus Plexigum, locker gepreßt. Dieses Korn ist zum Teil in sich porös, durchweg aber sehr oberflächenreich, was ohne weiteres zu erkennen ist.

Fig. 5 a) feinporig

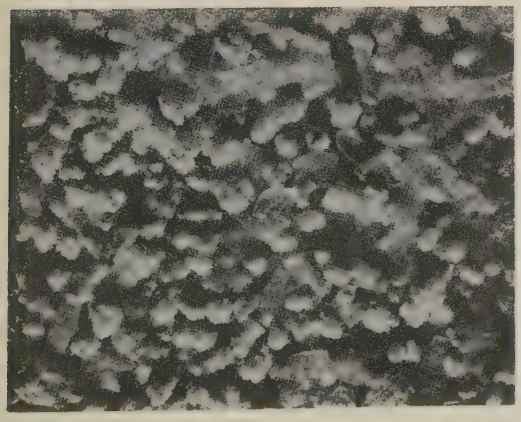
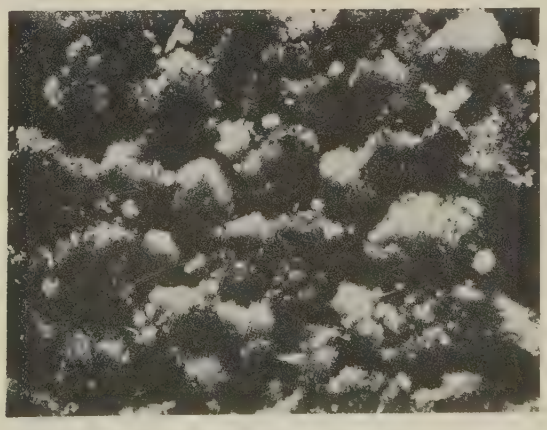


Fig. 3. Flexolithfritte aus Plexigum in überwiegend mikroporöser Struktur.



b) grobporig
Fig. 5. Flexolithfritte aus Luvikan, körnig.

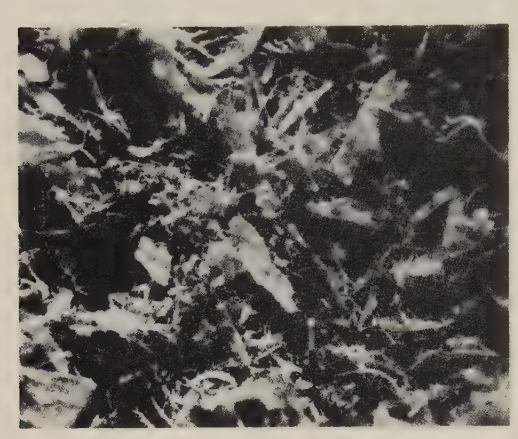


Fig. 6. Flexolithfritte aus Luvikan, faserig, grobporig

Fig. 9. Flexolithfritte aus Igelit (Polyvinylchlorid der I. G. Farbenindustrie).

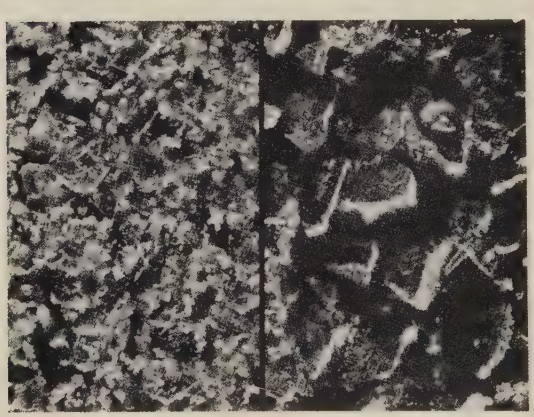


Fig. 7. Flexolithplatte aus Iganil, links feinkörnig, rechts grobkörnig.

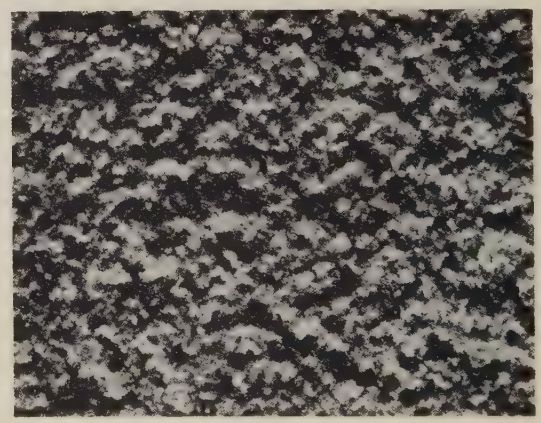


Fig. 10. Kieselgurfilterstein in feiner Körnung.

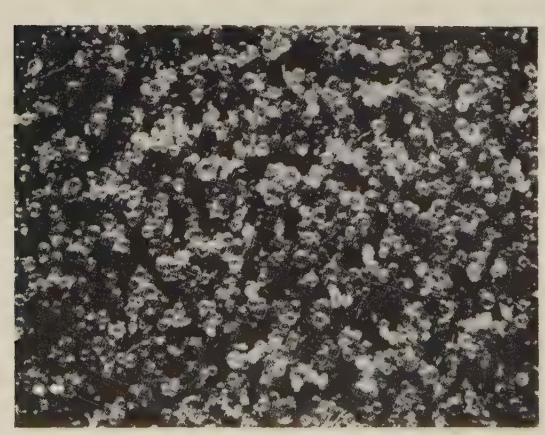


Fig. 8. Flexolithfritte aus Vinol (Polyvinylchlorid von Dr. Alexander Wacker, G. m. b. H.).

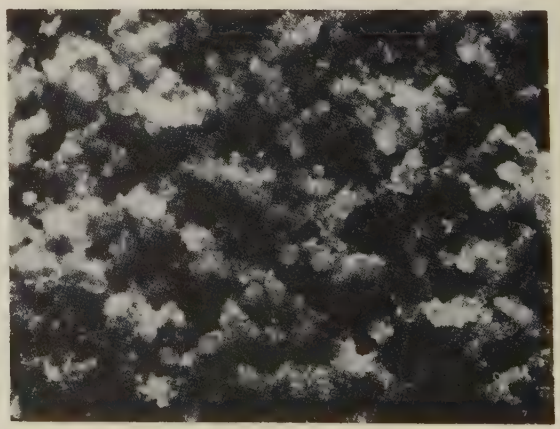


Fig. 11. Kieselgurfilterstein in grober Körnung.

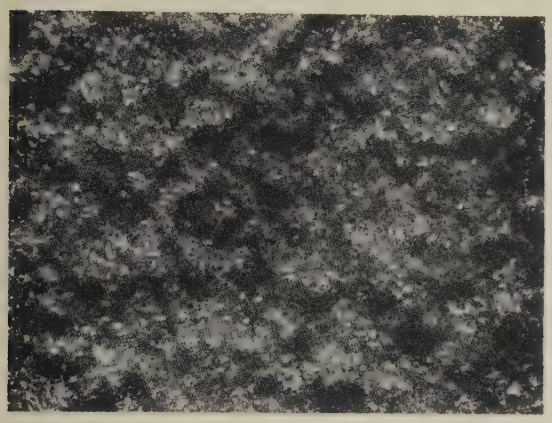


Fig. 12. Glasfritte in feiner Körnung.

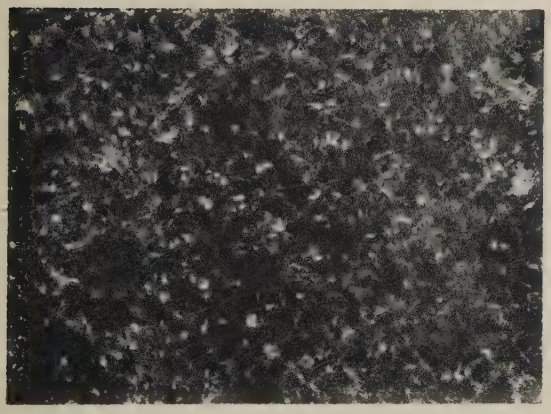


Fig. 13. Glasfritte in grober Körnung.

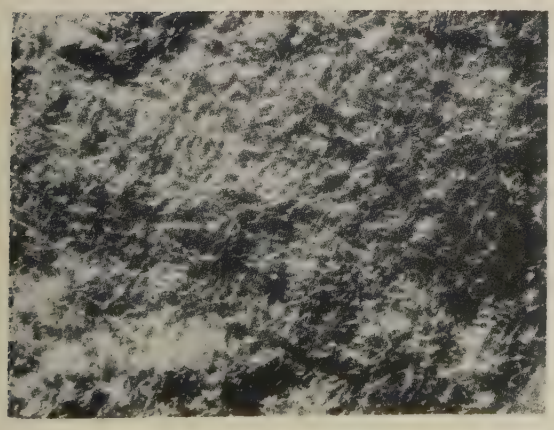


Fig. 14. Deltapappe.

Fig. 15. Superpolyamid, gefällt und verpreßt.

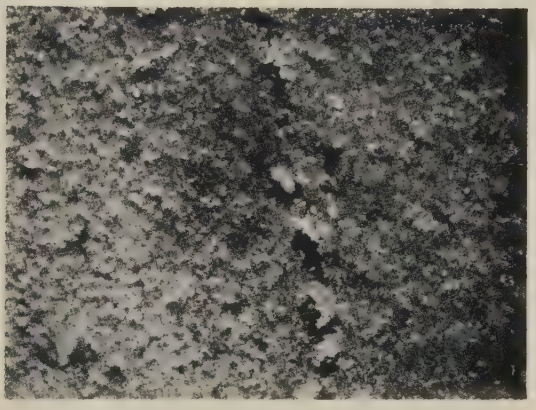


Fig. 16. Eine wasserunbeständige Flexolithfritte aus körnigem Superpolyamid ist unter dem Mikroskop seitlich mit Wasser in Berührung gebracht worden und wurde in dem Augenblick photographiert, als der Wasserbruch eintrat.

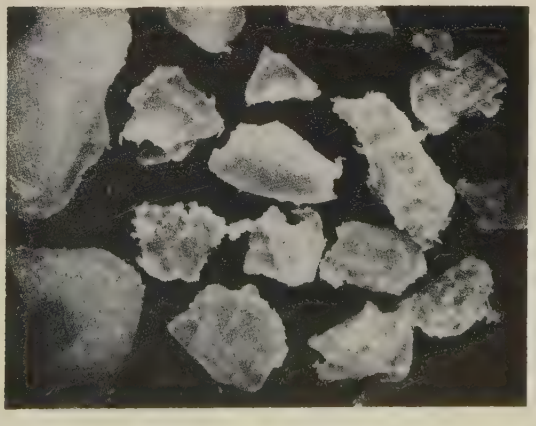


Fig. 17. Normales Superpolyamidkorn, wie es in handelsüblicher Form angeliefert wird.

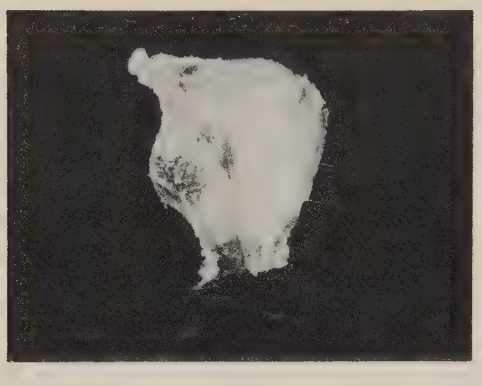


Fig. 18. Dasselbe, kurz mit Wasser behandelt. Auf der rechten Seite ist der Einfluß des Wassers zu erkennen.

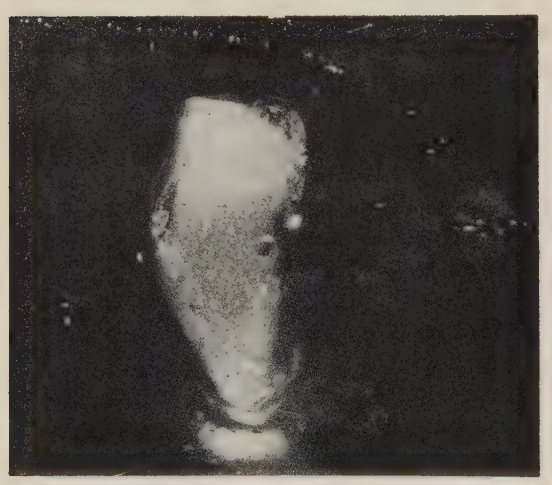


Fig. 19. Dasselbe, mit Desmosit behandelt. In der angreifenden Zone tritt Quellung und teilweise Lösung auf.

Fig. 20. Feinkörnige Flexolithfritte aus Superpolyamid, wasserbeständig, Fabrikation C. Freudenberg, Weinheim.

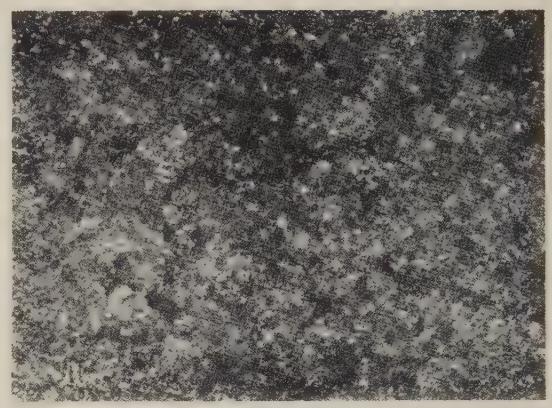


Fig. 21 a
Feinkörnige Flexolithfritte aus Superpolyamid, wasserbeständig, Fabrikation Schuler, Eisenberg.

Fig. 21 b
Feinkörnige Flexolithfritte aus Superpolyamid, hergestellt im Laboratorium des Chemischen Instituts Frankfurt am Main, nicht wasserbeständig.

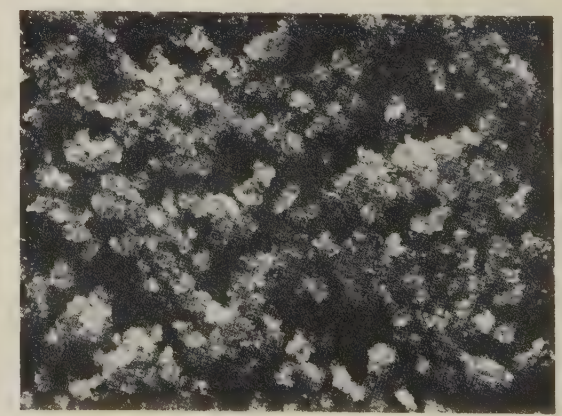


Fig. 22. Grobkörnige Flexolithfritte aus Superpolyamid, Fabrikation Schuler, Eisenberg (wasserbeständig).

Möglichkeit der Herstellung solcher Filtermittel eindeutig belegen[2]) (Fig. 1—9).

Zum Vergleich (Fig. 10—13):

An sich schien durch die Möglichkeit der Herstellung von Flexolithfritten aus Iganil, sei es nun unter subtiler Beachtung des Erweichungsintervalles auf warmpreßtechnischem Wege, sei es unter Benutzung des Quellverfahrens, das dem Verfasser vor Jahren gestellte Problem gelöst worden zu sein, zumal derartige Iganilfritten eine bemerkenswerte Gleichmäßigkeit und Durchlässigkeit aufweisen. Diese Erwartungen trafen nur zum Teil ein, da das Iganil eine recht große Sprödigkeit aufweist und deshalb für die Konstruktion neuerer Filterapparate nur bedingt zu gebrauchen ist. Das heißt mit anderen Worten, der Konstrukteur müßte sich sehr nach den Eigenschaften dieses Materials richten, was in der Ausführung zumindest Schwierigkeiten macht.

Im Verlauf der ganzen Entwicklung wurden 1941 dem Verfasser für seine Arbeiten neuere lösungsmittelbeständige Rohstoffe zur Verfügung gestellt, nämlich die Superpolyamide.

Superpolyamide sind hochmolekulare Polypeptidkondensationsprodukte und entstehen z. B. aus Diaminen und Dikarbonsäuren oder aus Aminokarbonsäuren[3]).

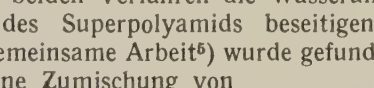
Diese Möglichkeit wurde deshalb experimentell sofort aufgenommen, brachte aber eine neue nicht vorauszusehende Schwierigkeit. Die Superpolyamide sind in ihren mechanischen Eigenschaften mehr zäh als spröd und können deshalb, was sich bei den weiteren Arbeiten herausstellte, nur unter komplizierten, auf jeden Fall unwirtschaftlichen Umständen so zerkleinert werden, daß im Endergebnis eine brauchbare Fritte herausspringt. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, wurde nach einem dritten Verfahren so vorgegangen, daß das Superpolyamid aufgelöst und durch Nichtlöser wieder ausgefällt wurde. Unter ganz bestimmten hier nicht weiter interessierenden verfahrenstechnischen Kautelen wurde auf diese Art und Weise eine Masse erzeugt, die durch Kaltpressung zu Flexolithfritten verarbeitet werden konnte. Bemerkenswert ist hierbei, daß durch die Auflösung und die anschließende Ausfällung eine morphologische Umwandlung stattfindet, derart, daß das vorliegende Superpolyamidkorn in eine Superpolyamidfaser übergeführt wird. Da nun als einzig technisch brauchbares Vergleichsmaterial Filterpappe benutzt werden mußte, wurde die entsprechende Zellulosefaser in ihrer Länge und Breite angestrebt. Wieweit dies erreicht wurde, ist aus den Fig. 14 und 15 zu ersehen.

Nachdem nunmehr die Möglichkeit nahegerückt schien, das bisher verwendete, aus verschiedenen Gründen aber möglichst zu vermeidende Material ersetzen zu können, stellte sich heraus, daß die bei dichten Superpolyamidpreßlingen vielleicht nicht weiter auffallende Wasserunbeständigkeit bei porösen Polyamidfritten geradezu verheerende Folgen annehmen kann, sofern das Dispersionsmittel (Filtrat) Wasser enthält (Fig. 16).

Gleichlaufend damit war von anderer Seite[4]) das Problem der Zerkleinerung von Superpolyamid auf ganz andere Art und Weise gelöst worden. Behandelt man das normale Superpolyamid unter bestimmten Druck- und Temperaturbedingungen in Gegenwart von Wasser im Autoklaven, so bekommt man im Endergebnis eine gut zerkleinerungsfähige Masse, die sich außerdem genau so warmpreßtechnisch verarbeiten läßt, wie das schon erwähnte Plexigum, Trolitul und Igelit.

Es entstand also die Aufgabe zu klären, wie man bei beiden Verfahren die Wasserunbeständigkeit des Superpolyamids beseitigen kann. Durch gemeinsame Arbeit[5]) wurde gefunden, daß durch eine Zumischung von

Diisocyanat des Paraphenylendiamins
(Handelsbezeichnung Desmosit)



thermische Behandlung und Verpressung dieses Gemisches eine absolute Wasserbeständigkeit zu erzielen ist. Der rein chemische Vorgang zwischen den beiden Stoffen ist noch unbekannt und vorerst nur zu vermuten. Der physikalisch-chemische, insbesondere der kolloid-chemische Vorgang, der sich hier abspielt, ist am besten durch die Mikrophotographien Fig. 17—19 zu beschreiben. (Dabei ist noch zu erwähnen, daß durch die Desmositbehandlung das ursprünglich hydrophile Superpolyamid nunmehr hydrophob geworden ist.)

Abgesehen von einer möglichen chemischen Umsetzung wirkt also der genannte Stoff, wie man an den Figuren erkennen kann, auch als Lösungs- und Quellungsmittel, so daß das Desmosit im Endeffekt als ein Bindemittel anzusehen ist, wenn es auch als solches im fertigen Gefüge nicht mehr auftritt. Benutzt man beispielsweise gemahlene Glühlampenscherben als Bindemittel zwischen Quarzkörnern oder vorbehandelten Kieselgurkörnern, so wird dieses Bindemittel immer physikalisch oder chemisch als solches

[2]) Aufnahmeapparat Ultraphot. Vergrößerungen: 9—12fach. Wegen einer bei der textlichen Wiedergabe entstandenen Verkleinerung empfiehlt es sich, die Mikro-Photographien mit einer normalen Leselupe zu betrachten.

[3]) K. Sarre, Kunststoffe, **30**, 109, (1940).

[4]) C. Freudenberg, Weinheim.

[5]) Mit C. Freudenberg, Weinheim.

festzustellen sein. Der hier geschilderte Fall liegt ganz anders. Es treten zweifellos intermolekulare Reaktionen[6]) auf, die das Desmosit als Bindemittel zwischen den Strukturkörnern anders charakterisieren.

Die Struktur des so entwickelten Filtermaterials ist aus den Figuren 20—22 zu ersehen, die vorsorglich aus verschiedenen Fabrikationen entnommen worden sind. Auffällig ist die absolute Gleichmäßigkeit der porösen und mikroporösen Struktur.

Damit war laboratoriumsmäßig ein lösungsmittelbeständiges Filtermedium geschaffen worden, das aber nun nicht mehr die unangenehmen Festigkeits- und Elastizitätswerte des Iganils hat, sondern im Gegenteil bei einer sehr weitgehenden Festigkeit eine sehr hohe Elastizität aufweist. Nebenbei bemerkt, ist dieses Material genau wie Iganil bis etwa 140—150° C temperaturbeständig, so daß, abgesehen von der Treibstoff-Filtration, für andere Filtrationen, bei denen die höhere Temperatur eine Rolle spielt, ein neues Filtermedium geschaffen worden ist. Die Umsetzung der Laboratoriumsergebnisse in eine kleine Fabrikation ist bereits erfolgt. Die Durchlässigkeit des neuen Materials entspricht mindestens der der bisher bekannten Kunststoff-Fritten und ist höher als die des bisher für die Treibstoff-Filtration verwendeten Filtermaterials aus Zellulose.

Zusammenfassung.

1. Es wird ein kurzer Überblick über die Entwicklung von Kunststoff-Fritten nach dem Verfahren des Verfassers gegeben.

2. Es wird kurz auf den wesentlichen Unterschied der Herstellungsmöglichkeiten bei Fritten aus anorganischen und aus organischen Rohstoffen hingewiesen. Selbst wenn bei anorganischen Rohstoffen keine Bindemittel verwendet werden, gibt es für die Frittung keine andere Möglichkeit als die Anwendung von Wärme. Das zur Verfrittung notwendige Temperaturintervall beträgt bei Kunststoffen 120—190° C, bei anorganischen Rohstoffen liegt es zwischen 700 und 1200° C.

Anorganische Rohstoffe müssen vor dem Brennen verformt werden, da andernfalls der Brennprozeß nicht durchführbar ist, bei organischen Rohstoffen ist dies wegen der niedrigen Frittungstemperatur nicht notwendig. Das Pulver bzw. das Korngemisch kann ohne vorherige Formgebung sofort verfrittet werden. Bei organischen Rohstoffen besteht neben der Möglichkeit der Verfrittung durch Wärme die Möglichkeit der Verfrittung durch Quellung.

3. An lösungsmittelbeständigen Kunststoffen, die zu Flexolithfritten verarbeitet werden können, sind jetzt zwei Grundstoffe vorhanden, nämlich Anilinformaldehyd und Superpolyamid. Anilinformaldehyd wird entweder warmpreßtechnisch oder durch Quellung zu Filtern verarbeitet, Superpolyamid dagegen entweder durch Auflösung und Fällung oder durch Abbau im Autoklaven, anschließender Zerkleinerung, Vermischung mit einem Vernetzungsmittel (Desmosit) und anschließender warmpreßtechnischer Bearbeitung.

4. Die neuen Kunststoff-Fritten aus den verschiedenen organischen Rohstoffen weisen sowohl herstellungs- als auch anwendungstechnisch eine Reihe von Vorteilen gegenüber Fritten aus anorganischen Rohstoffen auf. Insbesondere kennzeichnen sie sich durch eine sehr hohe Gleichmäßigkeit der Porenweite und der Porenverteilung, der fast unbegrenzten Möglichkeit der Formgebung, sowie sehr brauchbarer Durchlässigkeits-, Festigkeits- und Elastizitätswerte, wobei sich besonders das neue Flexolith-Filtermaterial aus Superpolyamid hervorhebt.

Über quantitative Versuchsergebnisse wird der Verfasser in einer anschließenden Veröffentlichung berichten.

[6]) Wahrscheinlich Vernetzungen.

Aus dem Institut für Druck- und Reproduktionstechnik der Technischen Hochschule Berlin.

Über die Sensibilisierung von Polyvinylalkohol als Beschichtungsstoff für die Herstellung von Druckplatten.

Von J. Albrecht (Berlin). (Eingegangen am 13. April 1943)

Die von dem Jenenser Naturforscher Suckow im Jahre 1832 veröffentlichte Entdeckung[1]), daß Chromsalze durch Belichtung in Gegenwart organischer Substanzen, beispielsweise Zucker, unter Verfärbung reduziert werden, wurde zunächst von Talbot im Jahre 1852 für die photographische Herstellung von Druckplatten nutzbar gemacht. Talbot trug eine Gelatinelösung, der er Kaliumbichromat zugesetzt hatte, auf eine polierte Stahlplatte auf, trocknete sie und belichtete unter einem Diapositiv. Die belichtete Schicht wusch er mit Wasser aus und ätzte durch das stehengebliebene Gelatinerelief mit Platinchlorid. Er erzielte so eine Tiefdruckform[2]). Seit

[1]) Suckow, Die chemischen Wirkungen des Lichtes (Darmstadt 1832).

[2]) C. R. Acad. Sci. **36**, 780; Dinglers Polytechn. **128**, 296.

dieser Zeit beherrscht der Bichromat-Kolloid-Kopierprozeß, wie er in der Reproduktionstechnik genannt wird, die Herstellung von Druckplatten für alle Druckverfahren, sowohl für den Hoch- und Tiefdruck als auch für den Flachdruck.

Die Entwicklung der Bilderdruckverfahren, wie sie unsere heutigen Zeitschriften und auch die Zeitungsliteratur widerspiegelt, ist ohne diesen photographischen Übertragungsprozeß, der an die Stelle der manuellen Techniken des Holzschnittes, des Kupferstiches und der Lithographie getreten ist, nicht denkbar, und die Gutenbergsche Erfindung des Schriftdruckes erfuhr insofern eine Erweiterung, als sich das gedruckte Bild auch an Analphabeten wendet.

M. Biltz und J. Eggert untersuchten die Lichtausbeute des Chromatgelatineprozesses und fanden[3]) für die Umsetzung des Ammoniumchromats in eine unlösliche Verbindung $\varphi = 0{,}5$ und für die Überführung von quellfähiger Gelatine in nicht mehr quellfähige Gelatine $\varphi = 0{,}3$. Die quantitative Bestimmung des lichtzersetzten Chromates ergab, daß als unlösliche Chromverbindung Chromoxychromat entsteht und daß der Gelatinebichromatprozeß unter Lichteinwirkung nach folgendem Reaktionsschema verläuft:

$$6\,h\nu + 3\,(NH_4)_2CrO_4 + 6\,H \text{ (aus Gelatine)} = (CrO)_2Cr\,O_4 + 6\,NH_4OH \quad (\varphi\,Cr = 0{,}5);$$

$$(CrO)_2CrO_4 + 2 \text{ Gelatine} \longrightarrow \text{Adsorptionsverbindung} \quad (\varphi\,Gel = 0{,}3).$$

Neben der Gelatine, die ausschließlich bei der Herstellung von Tiefdruckformen und bei dem heute nur noch in geringem Umfang ausgeübten Lichtdruckverfahren Anwendung findet, sind als Chromatkolloide für die Herstellung von Hochdruckformen Schellack und Fischleim, für die Herstellung von Flachdruckformen Gummiarabikum, Fischleim, Kasein, Dextrin, Albumin in Anwendung. Die genannten Kolloide werden in wässeriger Lösung, der Ammoniumbichromat zugesetzt ist, auf eine Druckplatte gleichmäßig aufgetragen und getrocknet, so daß sich in lufttrockenem Zustand Schichten von nur wenigen μ Schichtdicke ausbilden. Nach Belichtung unter einem Negativ oder einem Positiv werden die von dem Licht nicht getroffenen Stellen der Chromatkolloidschicht nach einem Verfahren von Tellkampf mit verdickten Säuren, z. B. Milchsäure, meist unter Zusatz von Chlorkalzium entwickelt. Einige Kolloide, z. B. Fischleim, ermöglichen eine Entwicklung mit Wasser. Auf der Druckplatte verbleibt nach der Entwicklung als sogenanntes Auswaschrelief die durch Lichteinwirkung und Chromatreduktion unlöslich gewordene Kolloidschicht, die die weitere Fertigstellung der Druckplatte ermöglicht.

Dieser bisherigen photographischen Technik haftet einmal die Unsicherheit an, daß die genannten Kolloide biologisch bedingte und in ihrer photographischen Wirkung nicht übersehbare Schwankungen aufweisen. Dazu kommt, daß die Chromatreduktion und die Einwirkung der Reduktionsprodukte auf die verwendeten Kolloide in starker Abhängigkeit von den klimatischen Bedingungen auch schon im Dunkeln verlaufen kann[4]).

In diesem Zusammenhang verdient der Vorschlag, Polyvinylalkohol als synthetischen Beschichtungsstoff für die Herstellung von Druckformen zu verwenden, besondere Beachtung[5]). Aber auch diesem Verfahren haften die von den Chromsalzen bekannten grundsätzlichen Mängel der Dunkelreaktion an.

Wir fanden nun, daß sich Polyvinylalkohol auch mit hochmolekularen Diazoverbindungen, die durch Kondensation von Aldehyden mit Diazoverbindungen erhalten werden[6]) und deren Lichtzersetzungsprodukte auf Gelatine gerbend wirken, sensibilisieren läßt. Mit Hilfe der Verwendung von Polyvinylalkohol-Diazo-Verbindungen als lichtempfindlichem Beschichtungsstoff war damit ein neuer Weg für die photographische Herstellung von Druckplatten gewiesen.

Wir untersuchten zunächst die Herstellung von Flachdruckplatten insbesondere für den Offsetdruck.

Beim Flachdruckverfahren erfolgt eine Differenzierung der druckenden und nicht druckenden Stellen der Druckplatte durch chemische Präparationen, die die Druckplatte in farbannehmende und farbabstoßende, wasserführende Partien aufteilen. Die unterschiedliche Benetzbarkeit der Druckplatte, das Prinzip der Fett- und Wasserabstoßung allein erklärt jedoch, wie insbesondere auch Tritton[7]) zeigte, das Zustandekommen des Flachdruckes nicht ausreichend. Neben rein chemischen Umsetzungen spielen kolloidchemische Vorgänge, die Adsorption von Gummiarabikum an den nicht druckenden und

[3]) Veröff. wiss. Zentral-Labor. photogr. Abt. (Agfa), I. G. Farbenindustrie A. G. 3, 301 (1933).

[4]) J. Albrecht, Reproduktion (IV) **1930**, 84; O. Watter, Untersuchungen über Pigmentpapier, Phot. Korr. (1935).

[5]) Patentschrift Nr. 684425, Kl. 57d, Gruppe 201, Chemische Forschungsgesellschaft m. b. H. in München. Beschichtungsstoffe für das Herstellen von Druckformen.

[6]) Patentschrift Nr. 581697, Kalle & Co. Akt. Ges. in Wiesbaden-Biebrich. Verfahren zur Herstellung von lichtempfindlichen Kolloidschichten mittels Diazoverbindungen.

[7]) Tritton, J. Soc. chem. Ind., Trans. Communications (Sept. 1932), „A study of the theory of lithographic printing".

von Fettsäure an den druckenden Stellen, eine hervorragende Rolle.

Das heute verbreitetste Druckmetall im Flachdruck ist Zink. Es ist an die Stelle der schweren unhandlichen Solnhofener Kalksteine, mit denen der Erfinder des Flachdrucks, Alois Senefelder[8]), um die Wende des 18. Jahrhunderts sein Druckverfahren entwickelte, getreten. In geringem Umfange werden neben Zink Aluminium, eloxiertes Aluminium, verkupfertes Aluminium, vernickeltes Messing und verkupferter, nicht rostender Stahl benutzt, wobei Kupfer bzw. Messing jeweils den druckenden Stellen der Druckplatte entspricht. Die $^1/_2$ mm starken Metallbleche lassen sich auf Druckzylinder aufspannen und ermöglichen somit den Rotationsdruck und insbesondere die Entwicklung des Offsetdruckes, bei dem der Druck nicht unmittelbar von der Metallplatte auf Papier, sondern erst über ein auf einen Zylinder gespanntes Gummituch auf das Papier erfolgt.

Bei der vorliegenden Untersuchung über die Eignung von Polyvinylalkohol-Diazo-Verbindungen als lichtempfindliche Schicht bei der Übertragung von Zeichnungen auf Flachdruckplatten beschränkten wir uns auf Zink als Druckmetall. Zunächst untersuchten wir den Einfluß der Konzentration des Sensibilisators auf die Lichtgerbung von Polyvinylalkohol (Fig. 1). Die Polyvinylalkohol-Diazo-Schichten wurden in diesem Falle auf poliertes Zink aufgetragen und nach Belichtung unter einer Quecksilber-Hochdrucklampe HgHS 5000 und einer Nitraphotlampe bei insgesamt 4500 Lux belichtet. Nach dem Entwickeln mit Wasser wurde die Belichtungsstufe ermittelt, die eine genügend gegerbte haltbare Schicht auf der Zinkplatte ergibt. Man sieht, daß bei der Bichromat-Polyvinylalkohol-Schicht die Lichtgerbung mit der Konzentration des Bichromats linear zunimmt. Bei dem Diazokörperzusatz steigt jedoch, nachdem bei 1,5 Proz. beide Sensibilisatoren gleiche Empfindlichkeit zeigen, die Belichtungszeit steil an, da die Diazoverbindung in höheren Konzentrationen zu viel Licht absorbiert, ohne daß dieses gerbend wirksam werden kann. Außerdem verringert die schon während der Belichtung einsetzende Stickstoffentwicklung die Haltbarkeit der Schicht.

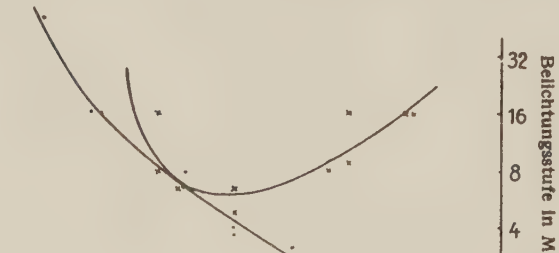


Fig. 1.
Kopierwirkung bei Sensibilisation mit Bichromat und Diazo.
.... Ammoniumbichromat ><>< Diazoverbindung.

[8]) A. Senefelder, Lehrbuch der Steindruckerei (München 1821).

Die Herstellung einer Offsetdruckplatte unter Verwendung von Polyvinylalkohol-Diazo-Schicht veranschaulicht (Fig. 2.)

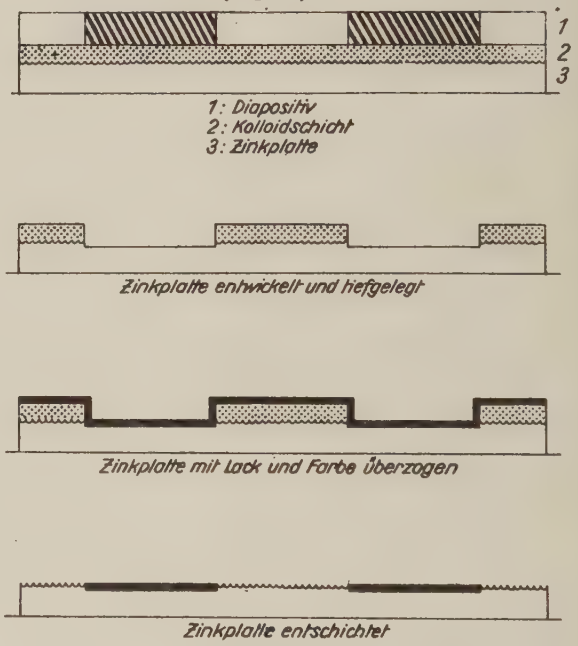


Fig. 2. Kopie eines Diapositivs auf eine Offsetdruckplatte.

Die mit Polyvinylalkohol-Diazo-Schicht überzogene Druckplatte wird nach dem Belichten in Wasser entwickelt. Hierbei lösen sich die unter den gedeckten Stellen des Diapositivs befindlichen und nicht vom Licht getroffenen Partien der Polyvinylalkohol-Diazo-Schicht. Das an dieser Stelle frei gelegte Metall wird mit Chlorkalzium-Milchsäuregemischen geätzt und eine geringe Tieflegung erzielt, die die Lack- und Farbschicht, mit der die Druckplatte anschließend überzogen wird, beim Druckvorgang vor Verschleiß durch die schleifenden Bestandteile des Papiers schützt. Die tiefgelegte, mit Lack und Farbe vollständig überzogene Druckplatte wird sodann mit einer 2proz. Schwefelsäurelösung behandelt. Hierbei bleiben nur die Stellen, wo die Lack- und Farbschicht direkt auf der Metalldruckplatte haftet, stehen und ergeben das Positiv auf der Druckplatte.

Um eine zahlenmäßige Aussage über die reproduktionstechnische Anwendbarkeit der Polyvinylalkohol-Diazo-Schicht machen zu können, versuchten wir, den Kopieausfall meßtechnisch zu erfassen[9]). Wir stellten eine Kopiervorlage zusammen, die Buchstaben verschiedener Größe bis herab zu $^1/_2$ mm, Leslichkeitszeichen bis herab zu $^1/_5$ mm Höhe und für die zahlenmäßige Auswertung Grauskalen für den Druck in 60er und und 80er Rasterarbeiten enthielt. Von dieser Vorlage wurden Diapositive hergestellt, die einmal nach dem bisher üblichen Chromatverfahren und sodann mit der Polyvinylalkohol-Diazo-Schicht auf Offsetdruckplatten übertragen wurden. Von den kopierten Platten wurde zur Erzielung eines gleichmäßigen Druckausfalles jeweilig eine Auflage von 3000 Bogen gedruckt.

Für die meßtechnische Beurteilung wurden drei Wege eingeschlagen:

1. stellten wir Mikroaufnahmen der kopierten Druckplatten in hundertfacher Vergrößerung von jeweils den gleichen Stellen her, die besonders zur Beurteilung geeignet waren, so von der hellsten und dunkelsten Rasterfläche des 80er Graukeils, von einer Stelle des abgeätzten Keils, von den kleinsten Leslichkeitszeichen, usw.

2. maßen wir die Schwärzung des 80er Graukeils auf den Drucken im Photometer und trugen die Schwärzungswerte der einzelnen Stufen in Abhängigkeit von den zugehörigen Stufen des Dias auf, so daß wir eine Gradationskurve erhielten.

3. versuchten wir, die Grauskalen zu planimetrieren, d. h. den Flächeninhalt der Rasterpunkte zu erfassen, um von den Zufälligkeiten der Farbführung der Druckmaschine unabhängig zu sein.

Es zeigte sich, daß man die Kopierverfahren nach der Art ihrer Entwicklung in 2 Gruppen einteilen kann, in eine Gruppe, bei der das nicht vom Licht getroffene Kolloid beim Entwickeln mit Wasser herausgelöst wird, wie dies bei Chromat-Fischleimschichten und auch bei der Polyvinylalkohol-Diazo-Schicht der Fall ist. Bei der zweiten Gruppe, beispielsweise bei der Gummiarabikum-Chromatschicht, wird mit konzentrierten Säure—Salzgemischen entwickelt, nach Tellkampf[10]).

Die aus der planimetrischen Ermittlung sich ergebenden typischen Kurven zeigt Fig. 3, in der das Verhältnis der Größe der Rasterpunkte auf der druckenden Fläche zu der Größe der Rasterpunkte des aus der Kopiervorlage benutzten

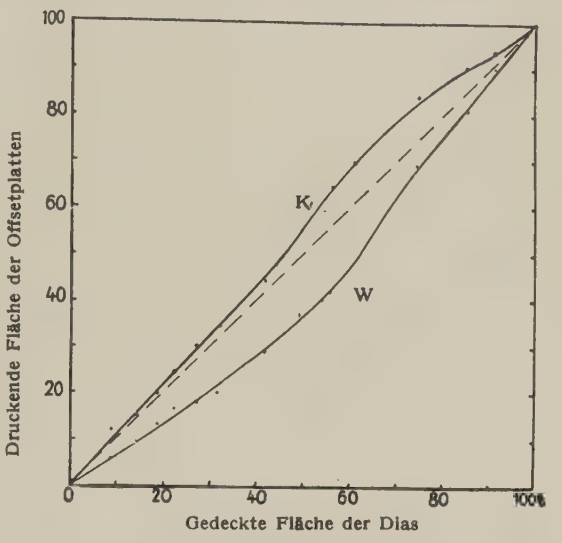


Fig. 3. Planimetrische Messung der Tonwertwiedergabe.

Diapositivs dargestellt ist. Man sieht, daß die Wiedergabe der K-Kurve, die mit konzentrierten Säure—Salzgemischen erzielt wurde, einen Flächenzuwachs gegenüber der gestrichelten Idealkurve aufweist, während umgekehrt für die Wasserentwicklung, vor allen Dingen in den helleren Stellen der Kopiervorlage eine Flächenminderung typisch ist. Das grundsätzlich gleiche Ergebnis wurde auch durch die photometrische Auswertung der Schwärzung der Offsetdrucke selbst in Abhängigkeit von der Schwärzung des für die Kopie verwendeten Raster-Diapositivs erhalten. Die erheblichen Gradationsverschiebungen, die sich durch die Besonderheiten des Rasterdruckes selbst ergeben, veranschaulicht Fig. 4, in der die photometrische Auswertung nicht auf das Diapositiv, sondern auf die Halbtonvorlage, von der

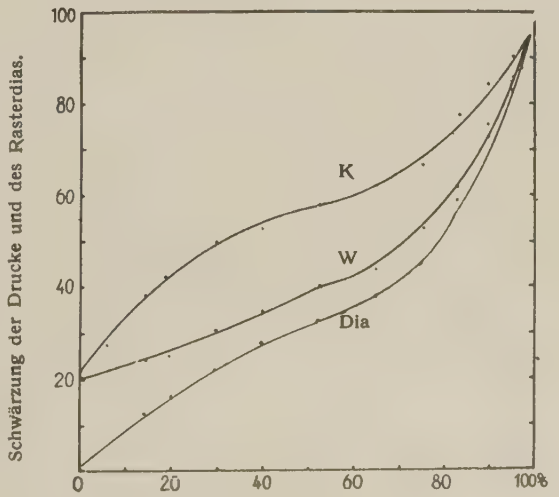


Fig. 4

[9]) J. Albrecht und O. Watter, Prüfung von Offset-Positivkopier-Verfahren; Graphischer Betrieb. Januar 1943.
[10]) Tellkampf, Chemiker-Ztg. **1912**, Nr. 6, 35.

das Rasterdiapositiv durch Rasteraufnahme hergestellt worden ist, bezogen ist. Schließlich sollen die Mikroaufnahmen der Druckplatten die Wiedergabe der Rasterpunkte und der Leslichkeitszeichen der beiden Gruppen von Kopierverfahren veranschaulichen.

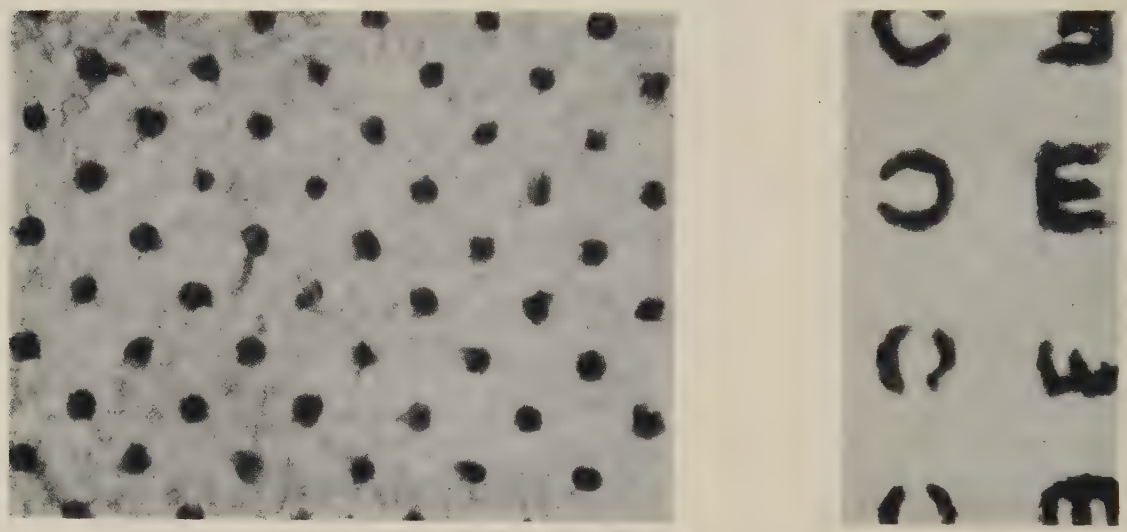


Fig. 5. Feiner Rasterpunkt und Leslichkeitszeichen in etwa 90facher Vergrößerung (übliche Entwicklung).

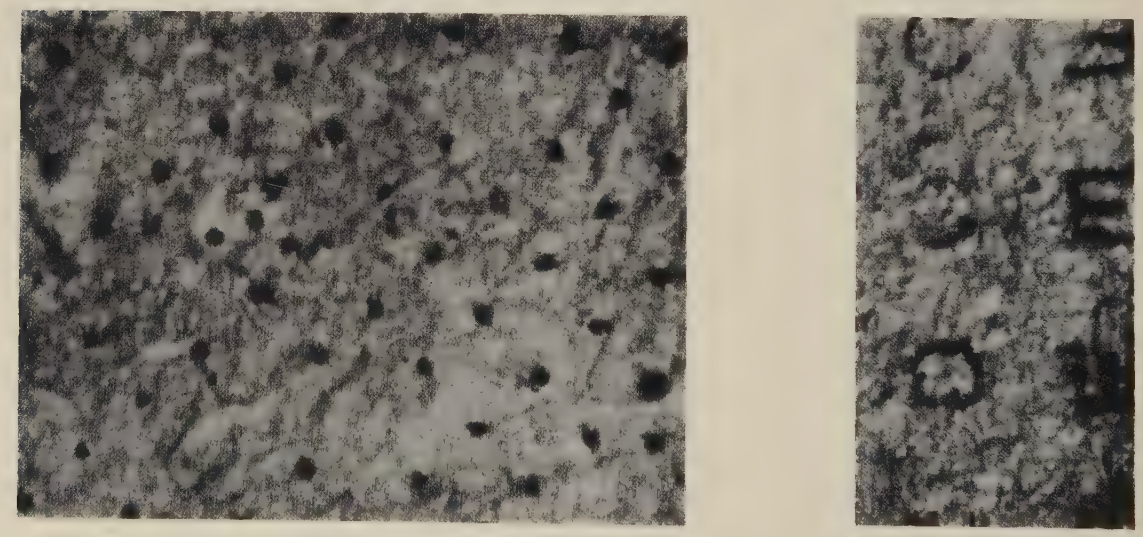


Fig. 6. Feiner Rasterpunkt und Leslichkeitszeichen in etwa 90facher Vergrößerung (Wasserentwicklung).

Zusammenfassung:

Es wurde gefunden, daß Polyvinylalkohol mit hochmolekularen Diazoverbindungen sensibilisiert verwendet werden kann, und damit konnte ein technisch brauchbares Kopierverfahren für die Herstellung von Flachdruckplatten nach positiven Kopiervorlagen entwickelt werden. Mit Hilfe des Druckes von Grauskalen konnte durch eine planimetrische und durch eine photometrische Auswertung eine zahlenmäßige Aussage über die bei den Kopierverfahren auftretenden Gradationsverschiebungen gemacht werden. Die Offsetkopierverfahren konnten damit nach ihrem Entwicklungsmodus in Verfahren, die mit konzentrierten Säure—Salzgemischen arbeiten und in Verfahren, die mit Wasserentwicklung arbeiten, eingeteilt werden.

Aus dem Chemischen Institut der Staatlichen Hochschule Köthen.

Zur Kolloidchemie der Bodentypen Kleinasiens.

Von Rudolf Lorenz (Köthen). (Eingegangen am 26. März 1943)

Um dem anatolischen Bauern, ohne seine volkseigenen Kulturwerte zu beeinträchtigen, die europäische Kultur im Herzen seiner Heimat nahezubringen, verlegte Atatürk den Schwerpunkt des türkischen Staates vom Bosporus mitten in die kleinasiatische Steppe, in das Kernland der bäuerlichen Wirtschaft: er entwickelte eine unter den Sultanen verwahrloste, fieberverseuchte Provinzstadt zur neuen Hauptstadt: Ankara. In weiser Einschätzung der grundlegenden Bedeutung der Landwirtschaft richtete er hier, noch ehe er den Ausbau einer Universität begann, 1933 eine Landwirtschaftliche Hochschule mit 5 Fakultäten ein: Landwirtschaft, Veterinärmedizin, Naturwissenschaften, Landwirtschaftliche Technologie und Technik, sowie in Bachtscheköy, unweit des Bosporus, eine Außenfakultät für Forstwissenschaften — also eine umfassende Lehr- und Forschungsstätte für die gesamte Bodenkultur Kleinasiens —, an der etwa 20 deutsche Professoren ein fruchtbringendes Betätigungsfeld fanden. Verfasser hatte die Ehre, im Einvernehmen mit dem Reichsministerium für Wissenschaft von 1935—1938 als Ordinarius für Chemie, im letzten Jahre auch als Dekan der Naturwissenschaftlichen Fakultät, an dieser Hochschule zu wirken.

Wenn ich im folgenden die Bodentypen Kleinasiens nach eigener Anschauung von meinem Standpunkt als Kolloidchemiker behandle, so muß ich vorerst wenigstens kurz einen geographischen Überblick geben, besonders hinsichtlich Geologie und Klima des Landes.

Kleinasien hat einen Kern uralter Gesteine in der lykisch-karischen Masse im Südwesten und dem Rumpfland von Galatien im Innern. Im übrigen war es bis in die jüngste Zeit hinein der Schauplatz gebirgsbildender Vorgänge von gewaltigem Ausmaß. Dazu kommt eine Herausheben des ganzen Blockes, eine Epirogenese: Gebiete, die im unteren Tertiär noch vom Meere überflutet waren, liegen heute bis 1000 m hoch, z. B. Konya, das alte Ikonium.

Die Halbinsel ist im Norden und Süden eingerahmt von Gebirgswällen bis über 3500 m Höhe. Die pontischen Gebirge des Nordens stellen eine zerbrochene Kreidetafel mit Lavadecken dar; häufig tritt Serpentin auf. Die Tauruskette im Süden und Südosten, ein Glied des großen eurasischen Faltengürtels, ist vielfach verkarstet. Weite Gebiete des inneren Anatoliens erfüllen jungtertiäre Seenablagerungen mit einer diluvialen Decke von Schutt, Sand und Staub, vulkanischen Durchbrüchen von Andesit, Trachyt usw. Das mittelanatolische Steppengebiet ist ein Hochland von 800 bis 1000 m, in sich stark gegliedert in oft abflußlose, von Bergketten umrahmte Ebenen, die sog. Ova, die vor allem landwirtschaftlich wichtig sind, da ihre Schwemmlandböden meist große Fruchtbarkeit entfalten können.

Eine besonders große abflußlose Senke nordöstlich Konya, die der Boden eines jungmiozänen Binnenmeeres ist und noch heute als Rest dieses Meeres den großen Tus göl, den Salzsee, enthält, ist allerdings wegen der starken Versalzung des Bodens beinahe Wüste. Das Wasser des Tus göl ist eine fast gesättigte Salzlösung von etwa 32 Proz. und darüber, während das Tote Meer im Mittel nur etwa 23 Proz. Salz enthält. Die Becken des südwestlichen Taurus füllen zahlreiche Bergseen, teilweise mit unterirdischem Abfluß.

Nach Osten hebt sich das Gebirgsland über den 1720 m hohen, abflußlosen Wansee bis zum 5200 m hohen Berge Ararat an der persisch-russischen Grenze. Nur im Westen öffnet sich der kleinasiatische Gebirgsstock zum Ägäischen Meere hin durch tiefeinschneidende Brüche, die fruchtbaren Täler des großen und kleinen Mäander und des Hermos, des heutigen Gedisflusses. Diese breiten Täler bestimmten schon im Altertum die Hauptrichtung des Völker- und Wirtschaftsverkehrs. In nördlicher Richtung durchbrechen 3 größere Flüsse die pontischen Gebirge: der Sakaria im Westen, der Yeschil Yrmak, d. h. grüner Fluß, im Osten und als größter der Kisil Yrmak, d. h. roter Fluß, in der Mitte, der Halys der Alten.

In kaum einem Lande finden wir so starke Unterschiede des Klimas und der Vegetation wie in Kleinasien. Im Frühsommer, wenn in der vertrocknenden Hochsteppe des Inneren und in den feuchten, oft sumpfigen Küstenstrichen die Hitze schon drückend wird, sind die Gebirgslandschaften Ostanatoliens noch mit Schnee bedeckt und der Bauer sucht in den spärlichen Waldungen nach Brennholz. Nur 100 km nördlich, jenseits der Gebirgsketten, prangen indessen im Küstensaum des Schwarzen Meeres Apfelsinen und Mandarinen im dunklen Laub, der Teestrauch wird kultiviert, Reis und Zuckerrohr angebaut und bei Samsun der beste Tabak der Welt gewonnen.

Die Ufer des Bosporus sind umsäumt von Zypressenhainen. Walnuß, Granatapfel, Lorbeer und Feige gedeihen; die ganze Küste des Mittelmeeres steht im Schmuck des rotblühenden

Oleanderstrauches. Hier ist der Ölbaum heimisch; die köstlichen Oliven ersetzen dem Türken die Butter zum Brot. Kirschbäume, Aprikosen, Mandelbäume, eßbare Kastanien gibt es in reicher Fülle. Im Süden, in den dem Taurusgebirge vorgelagerten Küstenebenen von Antalya und besonders von Adana tragen sogar Bananenstauden Frucht; hier verläuft auch die Nordgrenze der Dattelpalme. Der Weinstock klettert dank der Kraft südlicher Sonne weit über 1000 m Höhe ins Landesinnere empor. Rosen leuchten in glühenden Farben; bei der berühmten Teppichstadt Isparta werden sie auf Feldern angebaut und zu Rosenöl destilliert. Im Südosten breiten sich blütenreiche Obstlandschaften unter den Schneebergen des Taurus; Pistazienbäume spenden ihre köstlichen Nüsse.

Wenden wir uns wieder den pontischen Bergen zu, so glauben wir uns in die Waldlandschaft eines deutschen Mittelgebirges versetzt: Eichen, Buchen, Fichten, Tannen wiegen sich im feuchten Seewind, der vom Schwarzen Meere aufsteigt; an den Nordhängen des Küstengebirges im Osten zwischen Ordu und Trapezunt bildet der Haselnußstrauch ganze Buschwälder. Auch südlich des Marmarameeres finden sich Bergwälder, so in der Gegend des Mysischen Olymp, auf dessen Gipfel unsere Studenten Wintersport trieben. An seinem Nordhang liegt die alte Sultanstadt Brussa mit heilkräftigen Thermen. Schwefelhaltige Heilquellen hat, wenig weiter östlich, der inmitten Buchenwäldern gelegene Badeort Yalova, der schon im Altertum unter dem Namen Soteropolis (Heilstadt) berühmt war.

Fahren wir aber mit der Anatolischen Bahn zurück zu der Hochschule Ankara und erwachen nach einer Nachtfahrt hinter der Stadt Eskischehir, wo der Meerschaum, dieses weiche, bildsame Magnesiumhydrosilikat, gefunden wird, so finden wir uns in einem Gebiet wieder, das nach den Zeugnissen der ältesten Schriftsteller, wie Herodot, Xenophon, Strabo u. a., „axylos chora", waldloses Land ist. An den Rändern der fast baumlosen, ausgedehnten Ova erblicken wir kahle, geraffelte Bergrücken, zerfurcht von vertrockneten Gießbächen (Abb. 1). Man sieht es den Schutthalden und den geröllerfüllten Bachbetten an, daß die physikalische Verwitterung trotz zeitweiligen Wassermangels sehr stark ist. Die großen Temperaturunterschiede zwischen Tag und Nacht im ganzen Jahre, die oft 30° C und darüber betragen, sprengen das Gestein. Noch im Jahresmittel hat Ankara eine tägliche Temperaturschwankung von 14° C. Im Winter wird die physikalische Verwitterung noch verstärkt durch Spaltenfrostwirkung infolge des häufigen Wechsels zwischen Gefrieren und Auftauen.

Das Land leidet also abwechselnd unter den Zerstörungen und dem Mangel des Wassers; ihm fehlen die Schutzwirkungen des Waldes, die sich folgendermaßen kennzeichnen: Die Wurzeln der Holzpflanzen binden und festigen die Bodenbestandteile, hindern das Abschwemmen, Abrutschen und Verschottern. Die Bäume selbst fangen die Aufschlagkraft des Regens ab, brechen die Gewalt des Sturmes und verhindern sowohl die Verdichtung und Verhärtung der Bodenoberfläche als auch das Verwehen des trockenen Bodens. Der Wald fängt vielmehr die von unbedeckten Böden durch Winde weggeführten feinen Bodenbestandteile, Sand und Staub, auf und bringt sie zum Absatz. Sind diese Schutzwirkungen des Waldes schon im gemäßigten Klima unentbehrlich, so wirkt sich ihr Mangel hier in den Subtropen geradezu verheerend aus, wo die Regenfälle zwar selten, aber dann um so dichter und massiger auftreten. Solche Sturzregen finden keine Zeit, an den Berghängen ins Erdreich einzudringen, besonders wenn der Untergrund aus Ton oder Mergel besteht. In den Senken der oft abflußlosen Ova bilden sich dann Sümpfe, in denen man Dutzende von Störchen spazierengehen sieht und wo die Anophelesmücke ihre Brutstätte findet. Jedes Jahr wurde an einigen Stellen der Bahndamm der anatolischen Eisenbahn weggespült; eine Autokarawane der Deutschen Botschaft, die eben noch quer über den harten, trockenen Steppenboden wie auf einer Landstraße gefahren war, saß nach einem Regenguß plötzlich auf Tage im zähen Schlamm fest. Bei einem Wolkenbruch im Mäandertal sollen die Öl- und Weingärten binnen Stunden meterhoch mit losem Schotter überschüttet worden sein. So gewaltig sind also in diesem ariden Lande, wo die Verdunstung oft fünfmal so groß als die Niederschläge ist und die relative Luftfeuchtigkeit fast auf Null sinkt, die Wirkungen des Wassers zur Zeit orientalischer Gewitter, deren Eindruck auf Natur und Mensch schon in der Bibel geschildert ist.

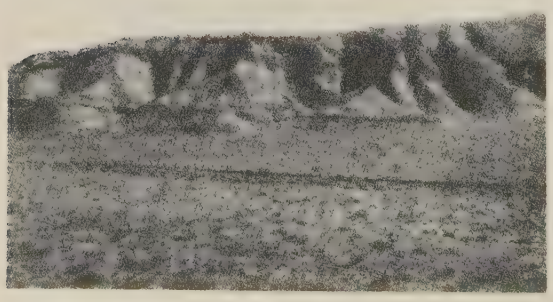


Fig. 1

Diese Ungleichmäßigkeit der Wasserverteilung nach Raum und Zeit müssen wir im Auge behalten, wenn ich nach dieser allgemeinen Naturschilderung jetzt eine Besprechung der bodenbildenden Faktoren Kleinasiens durchführen und die Bodentypen des Landes im einzelnen behandeln will.

Folgende Worte des Altmeisters der Bodenkunde, Ramann, behalten ihre Richtigkeit: „Das Verhältnis zwischen Niederschlag und Verdunstung, Temperatur und Einfluß der Vegetation werden die großen Grundlagen der Bodeneinteilung bleiben. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Böden und ihre Geologie werden die Unterabteilungen bedingen."

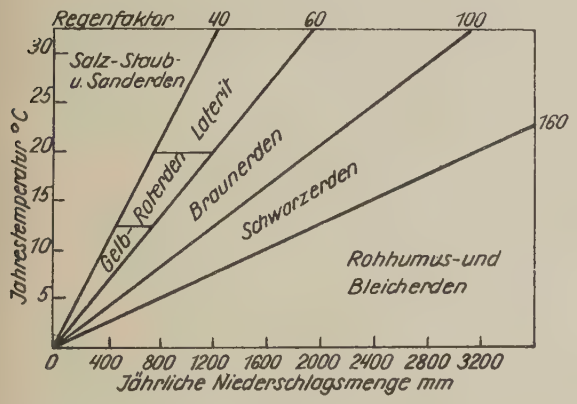


Fig. 2

Die Abhängigkeit der Bodenbildung von den Großwerten des Klimas: Temperatur und Regenmenge, drückt sich in den Langschen Regenfaktoren aus (Fig. 2). Sie ergeben sich als Verhältniszahlen, wenn man die jährlichen Regenmengen durch die mittleren Jahrestemperaturen dividiert. Je größer die Regenmenge und je niedriger die Temperatur, desto humidere Bodentypen treten auf; umgekehrt: je geringer die Regenmenge und je höher die Temperatur, desto aridere Bodentypen. Die Langschen Regenfaktoren geben für eine Übersicht großer Gebiete ausreichende Hinweise für die vorherrschenden Bodentypen. Da mit steigender Temperatur der Dampfdruck und damit die Verdunstung des Wassers annähernd proportional zunimmt, kommt Lang zu grundsätzlich geradlinigen Grenzen der Bodentypen. Perhumide Rohhumus- und Bleicherden bilden sich oberhalb des Regenfaktors 160; unterhalb dessen, bis etwa zum Regenfaktor 100, bilden sich Schwarzerden; dann bis Regenfaktor 60 Braunerden. Zwischen den Regenfaktoren 40 und 60 entstehen bei niedrigen Jahrestemperaturen bis etwa 12° C Gelberden, zwischen 12 und 20° C Roterden, bei tropischen Temperaturen Laterit. Unterhalb des Regenfaktors 40 finden sich mehr und mehr die ausgesprochen ariden Salz-, Staub- und Sanderden.

Bei eingehenderer Betrachtung müßten freilich mancherlei Korrekturen der Langschen Formel vorgenommen werden. Meyer hat die sog. N.S.-Quotienten eingeführt: Niederschlagsmenge durch Sättigungsdefizit der Luftfeuchtigkeit. Denn nicht die Temperatur als solche, sondern die von ihr abhängige Aufnahmefähigkeit der Luft für Feuchtigkeit ist das wahre Maß der Verdunstung. Zur weiteren Verfeinerung der Beurteilung kann man einen Unterschied zwischen frostfreien Monaten und solchen in die Rechnung einführen, in denen die Niederschläge in fester Form fallen und der Boden gefroren ist; man kann die Lufttemperatur durch die eigentlich maßgebliche Bodentemperatur ersetzen. Doch sind die entsprechenden Daten schwer zu beschaffen, während Regenmenge und Lufttemperatur auch in der Türkei von allen meteorologischen Stationen registriert werden.

Modifizierend wirkt ferner die Geländeform: Berghänge, an denen das Wasser abfließt, rücken in arideres, feuchte Mulden in humideres Klimagebiet. Nordhänge sind auch in den Subtropen der nördlichen Halbkugel noch humider als die einer stärkeren Sonnenbestrahlung ausgesetzten Südhänge. Dunkler Boden absorbiert mehr Wärme als heller Boden, neigt also nach der ariden Seite. Wie schon erwähnt, kommen Niederschläge auf geneigtem Gelände dem Boden um so weniger zugute, je größer die Regendichte ist. Schon Regen von 10 mm je Stunde dringen nur in ganz leichte Böden vollständig ein; in Ankara erlebten wir Gewittergüsse, die im Nu alle Straßen mit Schlammwasser überfluteten; aber bald sammelte sich der Schlamm in morastigen Senken und die Sonne trocknete im übrigen den Boden wieder steinhart aus.

Im einzelnen kommt es zu lokal aklimatischen Bodentypen durch die Verschiedenheit des verwitternden Gesteins: nur auf Kalkstein entsteht im sommertrockenen semiariden Mittelmeerklima die terra rossa, die mediterrane Roterde; auf Basalt bildet sich unter gleichen Bedingungen eine nach A. Reifenberg ganz ähnlich zusammengesetzte schokoladebraune Bodenkrume, die das Eisen entsprechend ihrem Ursprungsgestein z. T. noch in Ferroform enthält. Abweichungen vom Langschen Schema zeigen auch rezente Aufschüttungsböden, die durch Wind oder Wasser aus dem Gebiet ihrer klimatisch bedingten Entstehung in ein anderes Klimagebiet verfrachtet worden sind.

Bei der folgenden Besprechung der Bodenverhältnisse in den einzelnen Landschaften Kleinasiens und ihrer kolloidchemischen Eigenart

schreite ich von Gebieten höherer Regenfaktoren zu solchen immer niedrigerer Regenfaktoren fort, also von humiden zu ariden Gegenden.

Die feuchten Luftströmungen, die von den umgebenden Meeren dem Landesinneren zustreben, setzen ihre Feuchtigkeit als Niederschläge auf den äußeren Abhängen der hohen Randgebirge ab; alle Luftströme, die den Kamm überschritten haben, sind absolut arm an Feuchtigkeit. Senken sich nun diese abgekühlten und abgeregneten Luftmassen auf die von der Sonne durchglühten Hochebenen Inneranatoliens, so erwärmen sie sich wieder. Mit der Erwärmung steigt ihr Speicherungsvermögen für Feuchtigkeit, ihr Sättigungsdefizit für Wasserdampf. Damit nimmt ihre Armut an Feuchtigkeit relativ noch zu, vermindert sich weiterhin ihre Fähigkeit, dem Landesinneren Niederschläge zu bringen.

Ein perhumides Gebiet finden wir nur im Küstensaum des Ostpontus; es ist nur 40—60 km breit und wird nach Süden durch 2000 bis fast 4000 m hohe Gebirgszüge abgegrenzt. Bei den hohen, über das ganze Jahr verteilten Niederschlagsmengen, die hier stellenweise 2500 mm überschreiten, käme es in kühlerem Klima zur Bildung von Rohhumus und Mooren. Bei minder starker Verdunstung würde der Boden so stark durchfeuchtet, daß schon in geringer Tiefe die Bakterien, welche die Pflanzenreste zersetzen, Mangel an Sauerstoff leiden würden, wodurch die Verwesung verringert, die Bildung saurer Humussole begünstigt wird. Solche saure Humussole, die bei mitteleuropäischen Jahrestemperaturen entstehen würden, führen zum Tonzerfall und zur solförmigen Auswaschung der Zerfallsprodukte in den Unterboden, wo es im Illuvialhorizont zur Ausflockung von Kieselsäure, Eisen- und Aluminiumhydroxyd und Humus, also zur Ortsteinbildung käme. Wir hätten in kühlerem Klima bei so hohen Niederschlägen das Bild einer völligen Podsolierung zu erwarten.

Hier im subtropischen Gebiet ist die Wärme ausreichend, um den großen Niederschlagsmengen noch die Waage zu halten. Durch den raschen Verlauf der chemischen Verwitterung des Gesteins infolge der höheren Temperatur werden genügend Basen frei, so daß eine verhältnismäßig starke Decke fruchtbarer Schwarzerde entsteht, die den Humus in genügend gesättigter und verrotteter Form enthält und ein reiches edaphisches Leben entfaltet. Eine dichte Pflanzendecke hindert im ganzen pontischen Gebiet die mechanische Abschwemmung der mächtigen Verwitterungsschicht, und die Verdunstung ist groß genug, um der kolloidchemischen Auswaschung ein Gegengewicht zu bieten.

Im feuchtwarmen ostpontischen Küstengebiet wird Reis, vornehmlich aber Mais gebaut. Die westpontischen Landschaften sind regenärmer, aber dicht bewaldet, in manchen Gauen zu über 60 Proz. Während im Osten älteruptive Gesteine vorherrschen, stehen die westpontischen Wälder auf Kreide, welche braune Waldböden und an den arideren Südhängen manchmal auch Roterde bildet. Je weiter wir nach Westen kommen, desto mehr steigen sowohl die Maxima als auch die Minima der Jahrestemperatur an. Im Winter fallen in diesen Bergen die Niederschläge als Schnee. Die Regenfaktoren schwanken zwischen 45 und 110.

Hiergegen ist das Mittelmeergebiet durch lichtere Bestockung, Mangel an Eisbildung und eine Dürreperiode im Sommer gekennzeichnet; daher findet dort die Abschwemmung und Verwehung der durch Verwitterung entstandenen Bodenkolloide geringeren Widerstand als im pontischen Gebiet. Kahlschläge haben vielfach schon im Altertum zum Verlust der Bodenkrume und damit zur Verkarstung und Verödung der Höhen geführt. Mit der Rodung des Waldes ist in den Mittelmeerländern auch die notwendigste Lebensbedingung der Wälder, die Humusbildung, geschwunden. Die Keimlinge der Waldbäume gehen zugrunde, da sie keinen „garen" Boden vorfinden und keinen Schirm gegen die starke Sonnenbestrahlung. An die Stelle des Waldes ist die Gestrüppvegetation der Macchien getreten mit ihren immergrünen Gehölzen, wie Lorbeer und Stecheiche; sehr verbreitet ist hier der Johannisbrotbaum. Mit Regenfaktoren zwischen 30 und 45 befinden wir uns im Grenzgebiet des ariden Klimas.

Wo in Westanatolien Bestockung und Bodenkrume noch unversehrt sind, herrscht an den Berghängen Roterde vor, während die Ebenen der großen Flüsse von den verschiedensten Arten meist sehr fruchtbarer Schwemmlandböden eingenommen werden. Je nach der Lage zum Fluß, je nach der Höhe der jährlich stattfindenden Überschwemmungen können wir nach F. Gieseckes eingehenden Beobachtungen zwischen Sand- und Tonböden alle Übergangsstufen unterscheiden. Oft sind diese Schwemmlandböden trotz ihrer dunkelgrauen Farbe nichts anderes als verfrachtete Roterde oder deren Abspülungsprodukte; das leuchtende Rot der Ferribasen verblaßt in stagnierendem Wasser sehr rasch infolge Reduktion zur Ferrostufe durch Einwirkung eines geringfügigen Gehaltes an Humus, zusammengespülten Grasresten u. dgl. organischen Substanzen. Manche dieser Schwemmlandböden zeichnen sich durch außerordentlich hohen Kalkgehalt aus; einen Rekord schlägt wohl in dieser Hinsicht die Umgebung von Aydin im Tal des großen Mäander mit Böden von über 50 Proz. Kalziumkarbonat.

Die Roterde und ihre Schwemmlandböden sind vorzüglich geeignet zur Kultur von Tabak, Wein, Oliven und Feigen, deren Anpflanzungen in den Tälern der beiden Mäander und des Hermos weite Flächen einnehmen. Tabak, Olivenöl, an der Sonne getrocknete Feigen und Rosinen aus dem Hinterland von Smyrna sind, wie die Haselnüsse von Trapezunt und der Tabak von Samsun, wichtige Ausfuhrgüter. Freilich standen im griechischen Altertum in diesen gesegneten Landschaften Handel und Wandel noch viel mehr in Blüte. Die Mündungsgebiete der zum Ägäischen Meere fließenden Ströme sind heute versumpft und versandet; die Ruinen der einstigen Seestädte Priene, Milet, Colophon, Ephesus usw. liegen heute mehrere Kilometer landeinwärts, der Hafen von Smyrna konnte nur durch eine Verlegung der Hermosmündung gerettet werden. Neben der Deltabildung infolge Ausflockung der Bodenkolloide durch die Kationen des Meerwassers spielt wahrscheinlich auch die Hebung des ganzen Kontinents bei der Zurückweichung der Küste eine gewisse Rolle; jedenfalls wurden an der Südküste des Marmarameeres in 10 m Höhe über dem heutigen Wasserspiegel rezente Muscheln gefunden.

Auch die an der Südküste dem Taurusgebirge vorgelagerte kilikische Ebene mit der Kreisstadt Adana unterliegt einer fortschreitenden Verschüttung. So ist die Stadt Tarsos, die im Altertum noch durch eine Lagune mit dem Meere verbunden war, heute 15 km von der Küste entfernt und 6—7 m tief unter dem Geröll und dem Schwemmland des Cydnusflusses begraben. Auch der Seyhan, an dem Adana liegt, stürzt sich samt seinen Nebenflüssen in geröllreichen Teufelsschluchten von vielen hundert Metern Tiefe durch das verkarstete Taurusgebirge herunter. Der Dscheyhan, der die kilikische Ebene im östlichen Teil bewässert, hat seit 333 v. Chr., als Alexander der Große hier am Sinus Issicus siegte, diesen Meerbusen, den Golf von Alexandrette, um etwa 11 km, d. h. um $^1/_4$ seiner ursprünglichen Breite, zugeschnürt.

In der Ebene von Adana wird Weizen, Gerste, Mais und Reis, Tabak, Baumwolle und Zuckerrohr angebaut; besonders bei Mersin gibt es prächtige Apfelsinenpflanzungen. Trotz der jährlichen Überschwemmungen ist im Sommer das Land ausgedörrt und muß mittels Schöpfrädern und artesischer Brunnen bewässert werden; denn der Regenfaktor von Adana beträgt nur rund 30. Auffallend ist bei den kilikischen Schwemmlandböden die Rißbildung bei Beginn der Trockenheit, die auf den meist hohen Tonsubstanzgehalt zurückzuführen ist und zu Wurzelschäden der Kulturpflanzen Anlaß geben kann.

Im oberen Teil der Ebene und an den Randgebirgen liegt Roterde; im Mündungsgebiet der Flüsse ist deren Eisen unter allmählichem Übergang in dunklere Tönungen reduziert, wodurch ein höherer Humusgehalt vorgetäuscht wird, als er tatsächlich vorhanden ist. Immerhin wurden in der Ackerkrume des Baumwollversuchsfeldes Adana Humusgehalte zwischen 2 und 3,5 Proz. ermittelt.

Humusarmut ist im übrigen ein Kennzeichen des ganzen Mittelmeergebietes. Es fehlt der Wald als stärkster Humusproduzent. Das Weidevieh räumt gründlich auf mit Gras und Kräutern, die Ameisen mit den Pflanzenresten. In der feuchten Jahreszeit ist die zersetzende Tätigkeit der pflanzlichen Mikroorganismen sehr rege, im trockenen Sommer versengt die Sonne die organische Bodensubstanz bis zur Bildung von Steppenkohle. Außerdem werden in den Brennöfen der Ziegeleien noch immer unglaubliche Mengen Heu verfeuert; wir erinnern uns an das Bibelwort: „Der Mensch ist wie Gras, das heute stehet und morgen in den Ofen geworfen wird." Da die Türkei über zahlreiche Braunkohlenvorkommen und in Songuldak am Schwarzen Meer über vorzügliche Steinkohlenlager verfügt, ist es nur eine Frage der fortschreitenden Volksaufklärung und Verbesserung der Verkehrsverhältnisse, daß der Mißbrauch von Gras, Stalldung und Holzkohle für Feuerungszwecke abgestellt wird.

Im Anblick des mit terra rossa bedeckten Hügelvorgeländes des Taurus oberhalb der kilikischen Ebene möchte ich die neueren Anschauungen über die Entstehung der mediterranen Roterde etwas eingehender behandeln. Sie bildet sich nur auf Kalkstein unter den Bedingungen des typischen Mittelmeerklimas: Winter mild und feucht, Sommer heiß und trocken. In der Ebene von Adana fallen in den drei Sommermonaten im ganzen höchstens 20 mm Niederschläge. Die Mediterran-Roterden zeigen alkalische Reaktion — p_H-Werte zwischen 7,5 und 8,8 —, bedingt durch ihre Herkunft vom Kalkstein, durch Humusarmut und manchmal sogar durch Gegenwart von Alkalikarbonat. Sie sind reich an löslichen Salzen.

Während nämlich in unserem deutschen, humiden Klima der Boden dauernd mit dem Sickerwasser einen Basenentzug in abwärtiger Richtung erleidet, kehrt sich in der sommerlichen Trockenzeit des Mittelmeerklimas die Wanderungsrichtung der löslichen Verwitterungsprodukte um: die Bodenlösung steigt dann in Form dünner Filme auf den Oberflächen der Bodenteilchen nach oben, angezogen durch osmotische Saugkräfte der austrocknenden Bodenkomplexe in den Oberschichten — nicht, wie man früher

meinte, durch Kapillarwirkung. So bildet sich also in der Oberschicht ein salzreicher Illuvialhorizont, dessen p_H-Wert höher liegt als der des Unterbodens. Etwa in Roterde vorhandener Humus ist durch diese Bodensalze, besonders durch die Anwesenheit von Kalziumionen, adsorptiv gesättigt, also koaguliert. Derartiger „milder Humus" kann keine Schutzkolloidwirkung auf Eisenhydroxydsole ausüben, wäscht also das Eisen nicht aus, wie dies sauerer Humus in deutschen podsoligen Böden tut.

Im Roterdegebiet verursachen die humiden Bedingungen der Winterszeit bei verhältnismäßig hohen Temperaturen eine weitgehende Hydrolyse der im Kalkstein verteilten eisenhaltigen Tone. Während der Kalk ausgewaschen wird, reichern sich so Hydroxyde des Eisens und Aluminiums neben freier Kieselsäure an. Diese Kieselsäure wird infolge der alkalischen Reaktion kolloidlöslich und vermag nun Eisenhydroxyd zu peptisieren. Die Rolle, welche in saueren Böden unserer Breiten der Humus gegenüber dem Eisen spielt, übernimmt also in der alkalischen terra rossa die kolloide Kieselsäure.

Das Eisenhydroxyd—Kieselsäure-Sol, welches durch diese Verwitterungsvorgänge im Winter entstanden ist, wandert im Sommer in der Bodenlösung nach oben, wobei es die festen Bodenbestandteile, wie z. B. Quarzkörner, Kalkeinschlüsse u. dgl., umflutet. Teils durch Dehydradation, also Austrocknung, teils durch Elektrolytkoagulation von seiten der Bodensalze, flockt das Eisenhydroxyd—Kieselsäure-Sol aus und umhäutet jedes Quarzkörnchen, überhaupt jedes Bodenteilchen, mit einer leuchtend roten Kruste. So entstehen Rotsande, in feinkörnigeren Böden mit größerer innerer Oberfläche Rottone: die Stärke der Rotfärbung ist also kein Maß für den analytischen Eisengehalt des Bodens. In Hinsicht auf die Pflanzenernährung leiden manche dieser Böden, selbst wenn sie 10—20 Proz. Eisen enthalten, unter einem empfindlichen Eisenmangel, da das Eisen nicht ionogen, sondern in unlöslicher Form vorliegt.

Im übrigen sind die Roterden, wie gesagt, meist reich an Pflanzennährsalzen. Nur die Phosphorsäure ist infolge der geschilderten Bildung sekundärer Eisen- und Tonerdemineralien durch Chemosorption weitgehend festgelegt und befindet sich in einer für die Pflanze schwer zugänglichen Form. Infolgedessen fruchtet auch eine Düngung mit löslichen Phosphaten, die rasch gebunden werden, nur wenig; vielmehr empfiehlt sich Düngung mit langsam verwitterndem Rohphosphatmehl.

Kieselsäure bildet bekanntlich sehr stabile Sole, die selbst der elektrolytischen Wasserreinigung standhalten: in einem durch Gleichstrom völlig enthärteten und entsalzten Wasser bleibt kolloide Kieselsäure bekanntlich hartnäckig gelöst. Kolloides Eisen- und Aluminiumhydroxyd sind wesentlich sensibler gegen Elektroflockung. Daher kommt es in der Roterde durch Elektrolytwirkung stellenweise zur Koagulation freier Tonerde und freien Eisenhydroxydes, während sich die Kieselsäure noch in Lösung hält und erst später getrennt ausscheidet. Jedenfalls aber ist Roterde im Vergleich zu ihrem Ursprungsgestein stets reicher sowohl an Eisen und Aluminium als auch an Kieselsäure — im Gegensatz zum Laterit der Tropen, aus dem die Kieselsäure fast völlig in den Untergrund ausgewaschen ist. Schwache sekundäre Silikatlagen in wechselnder Bodentiefe sind auch in Kleinasien sehr verbreitet. Sie bilden sich überall da, wo im Boden eine genügende alkalische Reaktion herrscht, um die Kieselsäure in ausreichendem Maße beweglich zu machen, bis sie endlich doch unter Krusten- und Bankbildung ausflockt. Noch mehr neigen, wie erwähnt, die Eisenhydroxyde der Roterde zur Bildung von Agglomeraten und Konkretionen. Im Anfangsstadium der Gelverhärtung entstehen hierbei sehr widerstandsfähige, poröse Bodenkrümel, deren Hohlräume für Wasser und Luft durchlässig sind. Die Roterde ist also auch bei hohem Tongehalt verhältnismäßig leicht und locker und, da außerdem Nährsalze reichlich vorhanden sind, sehr fruchtbar.

Fahren wir nun aus der gesegneten Ebene von Adana, deren Fruchtbarkeit durch Flußregulierungen und Bewässerung zur vollen Entfaltung gebracht werden wird, durch die wilden Schluchten der kilikischen Pforte hinauf in den Taurus, so können wir den alpinen Charakter dieses Gebirges und seine überragende Bedeutung als Klimagrenze beobachten. Die einzelnen Berge begegnen uns teils als steile Trümmer- und Geröllabhänge, teils als senkrechte Felswände. Während jedoch die Hochalpen vergletschert sind, bedecken den Taurus nur Schneefelder, die im Frühjahr abschmelzen. Die Schmelzwässer schwemmen den Gesteinsgrus und die Bodenkrume zu Tale. Die Höhen sind fast vegetationslos, die Hochtäler erfüllt vom saftigen Grün der Alpentriften, sogenannter Yaylas, auf denen Sennwirtschaft getrieben wird. Es handelt sich hier nach F. Giesecke um Rendzina, also fruchtbare Karbonathumusböden, die jedoch meist nur in dünner Schicht vorhanden sind. In tieferen Lagen stocken immergrüne Eichen, pinus brutia und andere Kiefern, in Hochlagen Zedern, ferner abies cilicica, pinus nigra.

Die nördlich anschließende öde Hochebene von Lykaonien wird inselartig überragt vom schneebedeckten Trachytkegel des 3850 m hohen

Erdschias dag, dem Argäus der Alten, der in historischer Zeit noch vulkanisch tätig war. Seine Bergwässer befruchten die nähere Umgegend, bilden freilich in den Niederungen auch Sümpfe. Schon aus 150 km Entfernung macht dieser höchste vulkanische Gipfel der Mittelmeerländer einen imponierenden Eindruck; der Hauptkegel ist von zahlreichen parasitischen Kraterkegeln umgeben. 50 km westlich des Erdschias dag, bei Ürgüp und Develi Karahisar, kommen wir durch eine phantastische Tufflandschaft mit kegelförmigen Verwitterungsformen (Fig. 3). Es ist das

Fig. 3

„Land der 20000 Pyramiden". Zahlreiche dieser Kegel, deren Höhe zwischen 5 und 30 m schwankt, tragen auf dem Kopf einen Block härteren Gesteins, offenbar der Lavamasse. Dieser vulkanische Boden ist fruchtbar und dient vor allem dem Obst- und Weinbau. Schon in alten Zeiten haben die Menschen ihre Wohn- und Grabhöhlen in diese Tuffe eingemeißelt; aus byzantinischer Zeit sind ganze Höhlenkirchen mit bunten Wandgemälden erhalten.

Es ist anzunehmen, daß die Bodenmassen rings um die stehengebliebenen Kegel durch das Sandstrahlgebläse des Windes verweht worden sind, nachdem sie durch Spaltenfrostwirkung im Winter und durch die auflockernde Kraft der „trockenen Temperaturschwankungen" zur Zeit der Sommerdürre bröcklig geworden waren. Hierbei dürfte der aus der Salzsteppe herangewehte Salzstaub eine zermürbende Wirkung auf das Gestein ausüben. Die sogenannte Salzsprengung als physikalischer Vorgang nach Analogie der Frostsprengung beruht allerdings auf einem Irrtum; denn beim Auskristallisieren oder „Ausblühen" eines Salzes aus seiner eindunstenden Lösung findet ja nicht, wie beim Gefrieren des Wassers, eine Volumvermehrung, sondern im Gegenteil eine Volumverminderung statt. Wohl aber ist es denkbar, daß der Salzstaub bei geringer Befeuchtung in den Gesteinsspalten konzentrierte Salzlösungen ergibt, deren stark hydratisierte Natriumionen im Austausch gegen andere Kationen, insbesondere Kalzium, in die Kristallgitter der Silikate eindringen und diese zu Natriumton verwittern lassen. Natriumton ist stärker hydratisierbar und außerdem stärker dissoziiert als Kalziumton; er saugt daher bei Befeuchtung mehr Wasser auf, wodurch die Hydrolyse und Zermürbung der Mineralien in stärkerem Maße fortschreitet, und zwar nicht zur Zeit der Trockenheit und des Auskristallisierens der Salze, sondern gerade zu Zeiten mäßiger Befeuchtung des mit Salzstaub imprägnierten Gesteins. Die Verwehung der gelockerten Massen mag dann in der nachfolgenden Trockenperiode stattfinden.

Diese Betrachtungen gelten nicht nur für die Verwitterung der Tuffe des Erdschias dag, sondern sie leiten mich über zu den eigentlichen Salz- und Stauberden Inneranatoliens, die sich bei überaus niedrigen Regenfaktoren zwischen 20 und 30 gebildet haben. Ein großes Salzerdegebiet breitet sich rings um den großen Salzsee, den Tus göl, in der weiten lykaonischen Senke, die der Boden eines miozänen Binnenmeeres ist. Jeden Sommer dunstet der See stark ein und das Salz wird an seinen Ufern gewonnen. Kleinere Salzsümpfe und Salzpfannen finden sich vielfach an den tiefsten Stellen der abflußlosen Beckenlandschaften; hier erstirbt der Pflanzenwuchs vollständig, oder es können sich nur dürftige Salz- und Steppenpflanzen halten, die karge Nahrung der Esel und Kamele. Der für alle Kulturpflanzen tödliche Gehalt des Bodens an löslichen Salzen liegt nach P. Vageler bei etwa 0,3 Proz., schwankend nach Art und Mischung der Salze.

In Anatolien finden wir Chlorid-, Sulfat- und Nitratböden; letztere dienen der Schießpulvergewinnung. Eine Besonderheit sind ausgesprochene Bittersalzböden. Die zweiwertigen Kationen des Kalziums und Magnesiums wirken, solange sie in mäßigen Konzentrationen auftreten, günstig auf den Ackerboden der Steppe, da sie die Bodenkolloide kräftig flocken und eine gute Krümelstruktur hervorrufen, die eine genügende Durchlüftung und Wasserführung des Bodens gewährleisten. Weniger günstig sind natriumreiche Böden zu beurteilen, die leider in Kleinasien ebenfalls stark verbreitet sind.

Sobald das Natrium im Ionenschwarm der Tonteilchen einen größeren Prozentsatz als die anderen Kationen einnimmt, ist die lockere Krümelstruktur gefährdet. Die Oberfläche kochsalzreichen Bodens ist im Sommer hart und geschlossen; man fährt im Auto über die Steppe fast wie auf einer Asphaltstraße; nur auf den Karawanenwegen, wo der Boden zermahlen wird, bilden sich Wolken feinsten Staubes. Da der Regen-

wurm, der sonst bis zu 25 t Erde pro Hektar und Jahr lockert, die unbebaute Steppe meidet, sind Trockenrisse, die den Boden oft tief zerspalten und den Wurzeln gefährlich werden, die einzigen bodenlockernden Hohlräume. Zwar bringt ein mäßiger Regen den Boden infolge ungleichmäßiger Quellung oberflächlich zum Aufplatzen und zur Bildung einer Art Pseudo-Krümelstruktur; jeder massige Gewitterregen aber verwandelt die schwer zu zerkleinernden, trockenen, verbackenen Schollen in einen strukturlosen, zähflüssigen Brei. Große Erdmassen werden dann auf geneigtem Gelände abgespült, der Rückstand trocknet rasch wieder klingend hart aus. Wegen der schlechten Wasserführung dichtgeschlämmten Bodens bleibt dabei der Untergrund staubtrocken und setzt sich in scharfem Horizont von dem aufliegenden Schlamme ab. Übermäßige Nässe und scharfe Austrocknung verhindern beide die Entwicklung einer der Krümelstruktur günstigen Mikroflora. Die biologische Aktivität eines solchen Bodens ist also gering, der Boden ist „untätig", zumal es ihm sowieso an Humus fehlt, den die Mikroorganismen unter Entwicklung von Kohlensäure zersetzen könnten.

Dem Boden mangelt es daher auch an Kohlensäure und deswegen an löslichem Kalk, mag er sonst noch so reich an Kalziumkarbonat sein; mithin fehlen auch die Kalziumionen in der Bodenlösung, welche durch ihre flockende Wirkung die Krümelstruktur begünstigen; besonders wenn die Bodenlösung noch dazu sodahaltig ist, leidet sie an Kalkmangel. So enthielt z. B. ein Boden bei Ankara mit schwachem Sodagehalt (0,0056 Proz. Na_2CO_3) zwar 4,1 Proz. festes Kalziumkarbonat, aber nur 0,0337 Proz. gelöstes Kalziumion in der Bodenlösung. Seine physikalische Struktur war daher schlecht, zumal die Soda auch unmittelbar auf Einzelkornstruktur hinwirkt, da sie die Bodenkomplexe peptisiert. Sowie freie Soda auch nur in geringer Konzentration im Boden auftritt, ist die Bodenflüssigkeit nahezu kalkfrei, da Kalziumion dann als Kalziumkarbonat gefällt ist. Daher finden wir in diesen Böden Kleinasiens überall große und kleine Konkretionen von Kalziumkarbonat, ähnlich den „Lößkindeln". Düngung mit Kalziumkarbonat wäre zwecklos, empfehlenswert Bewässerung mit kohlensäurehaltigem Quellwasser; denn freie Kohlensäure stumpft vorhandene Soda zu Bikarbonat ab, mobilisiert die festen Kalkreserven des Bodens und drängt damit die schädlichen Natriumionen in der Bodenlösung zugunsten des Kalziumions prozentual zurück. Leider sind die wenigsten Wässer Anatoliens Säuerlinge; viele Tausende von Wasserproben wurden von Dr. Kerim Ömer in Ankara analysiert; die meisten haben p_H-Werte über 7.

Eine kohlensäurereiche Kalkquelle besuchte ich auf einem Ritt nach den Ruinen von Hierapolis am Nordhange des Mäandertales, 17 km nördlich von Denisli. Diese heute völlig vereinsamte Stätte einer im Altertum berühmten Bäderstadt ist naturwissenschaftlich und archäologisch so interessant, daß ich sie kurz schildern will. Die Ausscheidungen der Quelle haben ein gewaltiges Kalkplateau von 2700 m Länge, 300 m mittlerer Breite und 160 m Höhe in das Tal vorgeschoben. Die Sinterterrassen, über welche das dampfende Thermalwasser in Kaskaden herunterrieselt, blinken wie ein Gletscher in die Ferne; Pamukkale — „Watteschloß" — nennen die Türken dieses Naturwunder. Die 33° C warme Quelle entspringt in der Tiefe einer unergründlichen Kluft, über der sich auf dem Plateau ein kleiner Teich ausgebreitet hat; in ihm konnte ich im Februar, mit Blick auf die Schneeberge des Taurus, in wohliger Wärme ein Schwimmbad nehmen, während sich die Kohlensäure in prickelnden Bläschen auf der Haut ausschied. Auf dem Grunde des Teiches liegen Bruchstücke von Säulen und Simsen des Heiligtums, das in römischer Zeit diese heilkräftige Quelle krönte; dazwischen sind stalagmitenartig Sinterkalkspitzen emporgewachsen. Bis zu 2 m hat sich in den verflossenen 2000 Jahren das Kalkplateau erhöht: so tief stecken die gewaltigen Quadermauern und Torbögen der römischen Bauwerke, die für die Ewigkeit berechnet schienen, aber dennoch durch Erbeben verschoben wurden, heute im Kalkboden.

Es war ein Lieblingswunsch Atatürks, die Heilquellen Kleinasiens wieder zu Bädern auszugestalten: so wurden in Brussa und Yalova neuzeitliche Badeanlagen geschaffen. Aber vordringlicher erschien doch die landwirtschaftliche Bewässerungswirtschaft, über die zusammenfassend und ergänzend noch folgendes gesagt sei.

Die ganze Schwierigkeit der anatolischen Landwirtschaft läßt sich in einem Begriffe zusammenfassen: ungünstige Wasserverteilung. Zwischen Trockensteppe und Sumpf gibt es kaum Übergänge. Mangels an Wald und Humus auf den Höhen wird schon das Schmelzwasser des Schnees im Frühjahr schlecht ausgenutzt. In deutschen Bergwäldern taut der Schnee erst dann, wenn die tiefer liegenden Felder bis in untere Bodenschichten frostfrei sind und die herabrieselnden Schmelzwässer aufsaugen können. In Anatolien schmilzt der Schnee auf den kahlen Höhen schon ab, wenn an den Berghängen die tieferen Bodenschichten der Felder noch frosthart sind; das Schmelzwasser dringt nicht genügend ein und fließt zum großen Teil ungenutzt weg, zumal es an Hochmooren fehlt, welche das Wasser zurückhalten. Im trockenen Sommer entführt

der Wind, bei massigen Gewittergüssen der Regen, die Bodenkrume von den Bergen. Die Schwemmlandböden der Flußauen und Mulden, der Ova, sind daher am fruchtbarsten, obwohl auch hier die für den Ackerbau erforderliche luftige Krümelstruktur durch Dichtschwemmen des Bodens und Sumpfbildung gefährdet ist.

Die künstliche Bewässerung der Trockenländereien aus Seen und Flußläufen wird erschwert durch die Verkarstung der Gebirge mit ihren unterirdischen Versickerungsstellen, durch das Versiegen vieler Quellen im Sommer und die damit zusammenhängende Salzanreicherung der Flüsse. So ist z. B. der Kisil Yrmak, der „rote Fluß", dessen antiker Name Halys schon an seinen Salzgehalt erinnert, zumindest im Sommer für Bewässerung nicht zu gebrauchen: die rote Tontrübe, welche ihm seinen jetzigen Namen gegeben hat, ist dann durch die Salze klar ausgeflockt und das Wasser enthält statt der erdigen, düngenden Sorptionskomplexe verätzende Salzkonzentrationen.

In ariden Gegenden steigt das Bodenwasser im Sommer infolge starker Verdunstung nach oben, teils in Dampfform, teils aber auch flüssig durch die osmotische Saugwirkung vertrocknender Bodenteilchen, deren Schwarmionenmantel eine höhere Konzentration erlangt hat. Da das aufsteigende Wasser auch Salze aus den tieferen Bodenschichten emporführt, kann unter Umständen auch eine künstliche Bewässerung mit Süßwasser zur Versalzung des Ackers führen; in solchen Fällen muß der Bewässerung eine Auswaschung vorausgehen.

Im übrigen liefert bewässerter Steppenboden die reichsten und sichersten Ernten, für die unter einem fast immer wolkenlosen blauen Himmel die Gewähr der Ausreifung durch die Kraft der südlichen Sonne und eine viel geringere Gefahr der Vernichtung durch Niederschläge besteht als in unseren Breiten. Zweifellos ist die Wiege des Ackerbaues in solchen Steppenländern zu suchen, dem Naturboden der körnertragenden Gräser. Im Altertum sind die Steppen Kleinasiens infolge besserer künstlicher Bewässerung wahre Kornkammern gewesen. Das Wasser ist in dem an sich fruchtbaren Lande fast überall — abgesehen von den Sümpfen — der Wachstumsfaktor, welcher im Minimum vorhanden ist und daher die Wachstumsgrenze bestimmt.

Durch Flußregulierungen, Bewässerungsanlagen und Trockenlegung von Sümpfen erschließt die Regierung der nationalen Türkei von Jahr zu Jahr weitere Gebiete bisher brachliegenden Bodens einer ertragreichen Bewirtschaftung und legt damit die Grundlagen eines gesunden und kräftigen Bauerntums.

Zusammenfassung.

1. Nach einer geologisch-geographischen Übersicht wurden die Klima- und Vegetationszonen Kleinasiens als wichtigste Grundlagen der Bodenbildung besprochen.

2. Ungleichmäßigkeit der Wasserverteilung nach Raum und Zeit ist das klimatische Hauptmerkmal des Landes.

3. Das Verhältnis zwischen Niederschlag und Verdunstung (Temperatur) bedingt die Grundeinteilung der Bodentypen (Langsche Regenfaktoren). Während ein stark humides Gebiet sich nur im schmalen Küstensaum des Ostpontus vorfindet, überwiegen im Westen und Süden aridere Bodentypen, die zum Extrem der Staub- und Salzerden auf den trockenen Hochflächen des Landesinneren überleiten.

4. Im perhumiden Küstengebiet des Schwarzen Meeres ist die Wärme ausreichend, um durch raschen Verlauf der chemischen Verwitterung genügend Basen freizumachen, welche den Humus sättigen. Dadurch wird die Entstehung sauerer Humussole vermieden, welche in kühlerem Klima eine solförmige Auswaschung der Zerfallsprodukte des Tones in den Unterboden (Podsolierung) herbeiführen würden. Es entsteht eine starke Decke fruchtbarer Schwarzerde.

5. Auf Kalkstein entsteht im sommertrockenen semiariden Mittelmeerklima die terra rossa (mediterrane Roterde), gekennzeichnet durch aufsteigende Wanderungsrichtung löslicher Verwitterungsprodukte in der sommerlichen Trockenzeit: insbesondere wandert das Eisenhydroxyd-Kieselsäure-Sol, welches unter den humideren Bedingungen des Winters durch Hydrolyse der im Kalkstein verteilten Tone entstanden ist, in die oberen Bodenschichten, wo es auf den Oberflächen der Bodenteilchen ausflockt.

6. Die Entstehung der Verwitterungskegel der Tuffe des Erdschias dag wurde erklärt durch die Beteiligung des aus der Salzsteppe herangewehten Salzstaubes bei der Zermürbung des Gesteins in der feuchten Jahreszeit und nachfolgende Verwehung des gebildeten Natriumtones durch das Sandstrahlgebläse des Windes in der trockenen Sommerzeit.

7. Die ariden Böden Inneranatoliens erlangen durch Flockung von seiten in mäßigen Konzentrationen vorhandener Kalzium- und Magnesiumionen eine günstige Krümelstruktur; sobald aber das Natriumion im Ionenschwarm der Tonteilchen überwiegt, wird der Boden im Sommer hart und geschlossen (Salzerden).

8. Infolge Humusarmut fehlt es den Böden Kleinasiens häufig an Kohlensäure, daher auch

an löslichem Kalk, trotzdem sie stark mit festem Kalk durchsetzt sind.

9. Der Steppenboden ist reich an Nährsalzen und daher bei Bewässerung fruchtbar; übermäßige Versalzung muß durch eine der Bewässerung vorausgehende Auswaschung behoben werden.

10. Der Kisil Yrmak (Halys) führt im Winter eine rote Tontrübe, die im Sommer infolge seines Salzgehaltes klar ausgeflockt ist.

Sprachliche Gestaltung im Gebiet der Kolloidwissenschaft.

Von Katharina Popp (Dresden). (Eingegangen am 13. April 1943)

Ein für die Kolloidwissenschaft wichtiges Hilfsgebiet, dem auch Wo. Ostwald[1]) eine bedeutsame Aufmerksamkeit gewidmet hat und noch widmet, ist das sprachliche Gebiet. So erscheint es gerechtfertigt, wenn hier auf dieses Gebiet kurz eingegangen wird.

Bei der sprachlichen Formung handelt es sich einerseits um Benennung neu gefundener Tatsachen und Wortbildung für neue Begriffe und andererseits um die sprachliche Gestaltung ausgeführter Experimente und theoretischer Überlegungen.

1. Die Kolloidwissenschaft ist wie ein Zauberstab, der plötzlich eine Tür zu noch nie gesehenen Schätzen geöffnet hat. Um diese Schätze zu heben, zu ordnen und fruchtbar zu machen, bedarf es auch der Namensgebung.

Der erste Name, unter dem die neue Wissenschaft bekannt wurde, ist „Kolloidchemie". Diese Bezeichnung erwies sich jedoch sehr bald als zu eng, und Wo. Ostwald[2]) bemüht sich schon seit Jahren darum, dafür „Kolloidwissenschaft" oder „Kolloidforschung" einzuführen. Auch andere Benennungen wurden vorgeschlagen. Zu keiner Bedeutung kamen Kollographie[3]) und Metachemie[4]), da auch sie nur einen Ausschnitt aus der neuen Wissenschaft umfassen. Von H. Freundlich[5]) geprägt und angewendet wurde Kapillarchemie, doch bezeichnete er selbst später diesen Begriff als nicht mehr zutreffend[6]). Das Wort Kolloidik wurde von K. Spiro[7]) (1922) vorgeschlagen. Einwenden läßt sich dagegen vielleicht nur, daß der sprachliche Klang nicht besonders gut ist und es sich nicht flüssig aussprechen läßt. Brauchbar für das Gesamtgebiet der Kolloide wären auch Kolloidkunde oder Kolloidlehre.

Das Eigenschaftswort kolloid hat ebenfalls seine Geschichte. Anfänglich wurde das Wort kolloidal verwendet, das von Graham eingeführt wurde. Doch wägt Ostwald[8]) schon 1907 die Bezeichnungen kolloidal und kolloid gegeneinander ab und entscheidet sich aus mehreren Gründen für kolloid. Von E. Jordis[9]) wurde die Benennung kolloidisch als sprachlich richtiger vorgeschlagen, doch weist Ostwald[10]) diese Formung als ungerechtfertigt zurück. Es ist gerade das grundlegende Wort kolloid ein Beispiel dafür, wie schwer sich selbst ein so wichtiges Wort einheitlich durchführen läßt. In wissenschaftlich chemischen Kreisen wird zwar kolloid durchgängig angewendet, nicht ganz aber auf anderen wissenschaftlichen und auf technischen Gebieten. Die Tageszeitungen, in denen jetzt auch manchmal etwas aus der Kolloidwissenschaft auftaucht, bringen stets das Wort kolloidal. So gilt es für den Kolloidforscher, immer wieder auf das richtige Wort hinzuweisen[11]).

Die weiteren vielen Wortneubildungen finden sich vor allem bei den Systematikern. Es seien nur einige Beispiele gegeben. In seiner umfassenden Systematik, die 1907 begonnen und durch Jahrzehnte fortgeführt und weiterentwickelt wurde, prägt Ostwald z. B. die Begriffe und Wörter: Disperse Systeme[12]), difforme Systeme[13]), physikalisch-chemische Metastasen[14]). P. P. v. Weimarn[15]) bildet in seiner Systematik die Wörter Dispersoide, Disperside, Emulsoide, Emulside. E. Manegold[16]) verwendet in seiner „Systematik der Hohlraumsysteme" erstmalig dieses Wort und als Untergruppen Leerraum, Kapillarraum, Kraftraum.

---

[1]) Vgl. dazu Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **100**, 9, 10 (1942).
[2]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **100**, 54 (1942).
[3]) E. Groschuff, Kolloid-Z. **13**, 132 (1913).
[4]) P. D. Zacharias, Kolloid-Z. **36**, 39 (1925).
[5]) H. Freundlich, Buch: Kapillarchemie; Kolloid-Z. **2**, 65 (1908); **31**, 243 (1922).
[6]) Siehe darüber Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **100**, 53 (1942).
[7]) Siehe Wo. Ostwald, Kolloid-Beih. **32**, 12 (1930).
[8]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **1**, 291 (1907).
[9]) E. Jordis, Kolloid-Z. **2**, 154 (1907).
[10]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **2**, 155 (1907).
[11]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **102**, 312 (1943); **103**, 82 (1943), da auch weitere sprachliche Vorschläge.
[12]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **1**, 291 (1907).
[13]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **55**, 260 (1931).
[14]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **100**, 2 (1942), s. a. Seite 55.
[15]) P. P. v. Weimarn, Kolloid-Z. **5**, 44 (1909).
[16]) E. Manegold, Kolloid-Z. **80**, 253 (1937).

Auch auf Einzelgebieten treten Wortneubildungen auf und immer wieder das Bestreben, gebildeten Wörtern ihre Bedeutung zu erhalten und diese zu verschärfen. Z. B. erörtert Ostwald die Bezeichnungen emulsoid-lyophil, lyophil-lyophob[17]). G. Weißenberger[18]) setzt sich für die richtige Anwendung der Wörter Gallerte, Gel, Koagulum, Koagel ein. Von Freundlich[19]) wird die Bezeichnung Thixotropie eingeführt. Ganz kürzlich bildet Fromm[20]) das Wort Zähigung und erörtert es nach der sprachlichen Seite hin. A. Lottermoser[21]) bespricht den von Nägeli geprägten Begriff und Namen Micell. Dieses Wort ist von späteren Forschern in Micelle oder Mizelle umgewandelt worden, und auch der Begriff hat sich verschoben. Es sind daraus Unklarheiten und Mißverständnisse entstanden, wie sie Lottermoser beschreibt. In dieser Beziehung gibt auch der von Ostwald gebildete und eingeführte Name und Begriff Eukolloide[22]) ein Beispiel. Trotz genauer Definition von seiten Ostwalds wurde dem Wort eine andere Bedeutung untergeschoben. Solche Fehler lassen sich vermeiden. Eine Hilfe dazu bietet das von A. Kuhn[23]) verfaßte „Wörterbuch der Kolloidchemie". Es gibt einen Überblick über die Nomenklatur in der Kolloidwissenschaft. Bereits die 1. Auflage umfaßt 179 Seiten, eine Neuauflage ist in Arbeit.

2. Die zweite sprachliche Aufgabe der Kolloidforscher ist die schriftliche Abfassung ihrer experimentellen Arbeiten und theoretischen Überlegungen. Wer den Vorzug gehabt hat oder noch hat, zu dem Schülerkreis Ostwalds zu gehören, weiß davon, wieviel Aufmerksamkeit Wo. Ostwald auch der sprachlichen Gestaltung der Doktorarbeiten widmet und wieviel Anregungen er auch da zu geben versteht. Seine eigenen literarischen Arbeiten können als Muster gelten.

In meiner Tätigkeit als Korrekturleserin der Kolloid-Zeitschrift und der Kolloid-Beihefte ist es mir im Laufe von eineinhalb Jahrzehnt möglich gewesen, die sprachlichen Regeln zu erkennen, nach denen Arbeiten ausgeführt worden waren, die dem Leser besondere Anregung, besondere Einführung und besonderen Aufschluß geben konnten. Diese Regeln sind die folgenden:

1. Historische Rückblicke sind in lebendigem erzählendem Tone geschrieben.

2. Apparate und Versuche werden in kurzen klaren Sätzen beschrieben. Gleichartige Versuche werden mit gleichlautenden Worten wiedergegeben, so daß auffällt, wenn eine experimentelle Abweichung auftritt. Beginnt eine neue Versuchsreihe, so werden andere Worte zur Beschreibung verwendet.

3. Tabellen der gleichen Versuchsreihe werden formell völlig gleich gestaltet, so daß auch hier das sachlich Abweichende sofort ins Auge fällt.

4. Theoretische Schlußfolgerungen werden in längeren oder kürzeren, aber jedenfalls klaren Sätzen ausgedrückt.

5. Die Zusammenfassung wird in einfachen Sätzen gegeben.

Auf zwei grammatische Unebenheiten, die sehr häufig vorkommen, möchte ich noch aufmerksam machen. Der Genetiv eines Substantivs wird im Deutschen durch von oder durch Beugung ausgedrückt, also: Verkleisterung von Kartoffelstärke; Gewinnung des Leimes. Beide Formen sind grammatisch richtig und können gegeneinander ausgetauscht werden. Heißt es aber: Säureflockung schwach solvatisierter Sole, so ist allein diese Form richtig und nicht: von schwach solvatisierten Solen. Leider wird aber diese Form sehr häufig angewendet. Wahrscheinlich ist sie aus dem Englischen herübergekommen. Der Beugungsgenitiv ist aber ein Vorzug der deutschen Sprache, den man nicht vernachlässigen sollte.

Wohl auf demselben Wege hat sich ein anderer Fehler eingeschlichen. Im Englischen werden sowohl aktive als auch passive Form durch „be" ausgedrückt, im Deutschen haben wir für Aktiv und Passiv besondere Worte, nämlich „sein" und „werden". Bedauerlicherweise wird aber das Wort „werden" in vielen Fällen nicht benützt, sondern „sein". Es wird z. B. berichtet: „Die Versuche sind im Ostwald-Viskosimeter ausgeführt." Das ist sprachlich nicht richtig. Es muß heißen: „Die Versuche sind ausgeführt worden." Wem das zu lang erscheint, der kann auch sagen: „Die Versuche wurden ausgeführt." Auf jeden Fall gehört die Leideform hierher, und es sollte jedem Forscher ein Vergnügen sein, den Reichtum der deutschen Sprache und ihre Eigentümlichkeiten anzuwenden.

Noch ein Wort über die deutsch schreibenden Ausländer. Es gibt eine ganze Anzahl, die die deutsche Sprache erfreulich gut anzuwenden wissen und fast fehlerfrei schreiben. Andere bemühen sich noch darum, und denen ist zu empfehlen, sich in kürzeren Sätzen auszudrücken. Das Deutsche verträgt kurze Sätze, wenn es

[17]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **11**, 230 (1912).
[18]) G. Weißenberger, Kolloid-Z. **25**, 230 (1919).
[19]) H. Freundlich, Kolloid-Z. **46**, 289 (1928).
[20]) H. Fromm, Kolloid-Z. **102**, 86 (1943).
[21]) A. Lottermoser, Kolloid-Z. **59**, 226 (1932).
[22]) Wo. Ostwald, Verh. Ges. Dtsch. Naturforsch. **1922**, 235; Kolloid-Z. **67**, 330 (1934).
[23]) A. Kuhn, Wörterbuch der Kolloidchemie (Dresden 1932); Besprechung, Kolloid-Z. **60**, 233 (1932).

auch dadurch härter wird, aber die Klarheit gewinnt.

Zusammenfassung.

Die Wichtigkeit guter sprachlicher Formung wird hervorgehoben. Sie kommt in Betracht: 1. bei der Namensgebung für neue Begriffe (es werden Beispiele angeführt), 2. bei der schriftlichen Darstellung experimenteller Arbeiten und theoretischer Überlegungen (es werden einige Regeln für die sprachliche Abfassung gegeben). Auf zwei sprachliche Irrwege wird eingegangen und zuletzt den deutsch schreibenden Ausländern ein Vorschlag gemacht.

Patent-Teil.

Die technischen Verfahren zur Herstellung von Metallpulvern.

Von J. Reitstötter (Berlin). (Eingegangen am 8. April 1943)

Wo. Ostwald hat wohl als erster darauf hingewiesen, daß die dispersen Systeme mit zunehmendem Dispersitätsgrad von den groben Zerteilungen über die Kolloide zu den molekularen Dispersoiden übergehen, wobei rein willkürlich Systeme, deren Teilchengröße unter Annahme der Würfel- oder Kugelgestalt zwischen 0,1 μ und 0,001 μ liegen, als Kolloide zu bezeichnen sind. Die Technik hat sich bereits frühzeitig mit der Herstellung und den Eigenschaften der kolloiden Metalle befaßt, und es ist daher nicht überraschend, daß diese Forschungen auch im Patentschrifttum ihren ausgiebigen Niederchlag gefunden haben[1]).

Kolloide Metalle werden in der Technik heute vornehmlich zu therapeutischen Zwecken benutzt. Auch ist vielfach vorgeschlagen worden, sie als Katalysatoren der Technik dienstbar zu machen. Ihre rein metallurgische Anwendung hat sich praktisch auf ihre Verwendung zur Herstellung von Wolframfäden in Glühlampen beschränkt, eine Arbeitsweise, die heute verlassen ist[2]).

Dagegen erlangen zunehmende Bedeutung in der Metallurgie die Metallpulver, seitdem die Technik erkannt hat, daß es möglich ist, aus Metalldispersoiden, deren Teilchengröße größer ist als die der Kolloide, also aus Metallpulvern, aber auch Metallfäserchen und Folien, unter Vermeidung eines Schmelzprozesses, nur durch Sintern Formkörper, insbesondere Werkzeuge, herzustellen.

Metallpulver werden technisch auf chemischem Wege, auf elektrolytischem Wege und auf rein mechanischem Wege gewonnen. Die Bedingungen, die einzuhalten sind, um Pulver, die technisch verwendbar sind, zu erhalten, ähneln vielfach dem bekannten Verfahren zur Herstellung kolloider Systeme, wenn auch hier entsprechend dem gröberen Zerteilungsgrad die Anwesenheit von Schutzkolloiden, Peptisatoren, Dispergatoren usw. nicht erforderlich ist. Dagegen ist es hier mehr noch wie bei der Herstellung kolloider Metalle das Bestreben der Technik, möglichst homodisperse Zerteilungen zu erhalten. F. Skaupy[3]) gibt über die chemische und elektrolytische Herstellung von Metallpulvern eine sehr brauchbare Übersicht, die im nachfolgenden, durch Hinweise auf das Patentschrifttum ergänzt, wiedergegeben werden soll.

Besondere Bedeutung in der Technik hat auch die Herstellung der Pulver von Legierungen. Die meisten der Verfahren lassen sich auf die Herstellung von Legierungspulvern in der Weise anwenden, daß als Ausgangsstoffe ein Gemisch oder eine gemischte Lösung der Verbindungen derjenigen Metalle verwendet wird, die in der Legierung vorhanden sein sollen. Man erhitzt z. B. ein inniges Gemisch der Pulver der einzelnen Metalle im Vakuum oder in indifferenten oder reduzierenden Gasen auf eine Temperatur, bei der bereits eine Diffusion des einen Metalls in das andere oder eine Verbindungsbildung eintritt[4]). Über die elektrolytische Herstellung von Metallpulvern, der technische Bedeutung zukommt, ist in der amerikanischen Literatur zusammenfassend berichtet worden[5]). Ohne auf Einzelheiten einzugehen, seien hier nur einige dem Referenten wesentlich erscheinende Patente aus dem internationalen Patentschrifttum herausgegriffen.

Deutsche Patente: 71431 und 71679 (negative Sammlerplatten), 88273 (Metallsalze verschiedener Wertigkeit desselben Metalles, z. B. $CuCl + CuCl_2$, $CuCl + FeCl_3$), 88415 (Bronzepulver), 316748 [vgl. auch DRP. 306722]) (Eisenpulver), 347220 (rotierende Kathode mit Abschaber), 473376 (Formkörper aus elektrolytischem Kupferpulver), 520935 (Elektrolyse unter Zusatz kohliger, möglichst kolloider Substanz), 533179 (Bronzepulver), 653557 und 667819 (Zinkpulver), 698478 (USA. P. 2182567) (Bleipulver mit Kupferüberzug) sowie 663927 (Ultraschallkathode).

Britische Patente: 2106/1865 (Kupferpulver), 1502/1892 (Bleischlamm aus pulverförmigen Bleiverbindungen), 15207/1899 (Bleipulver), 13756/1910 (Antimonpulver), 6161/1913 (Kupferpulver aus titansulfathaltiger Lösung), 124006/1919 (DRP. 340567) (Zinnpaste, besonders zusammengesetzte Anoden z. B. graphithaltig), 181831 (Umlaufvorrichtung für Elektrolyt), 253958 (Drehkathode), 303984 (Zusatz kolloider Substanzen zum Bad), 312441 (Eisennickelpulver, Elektrolyse gemischter Lösungen).

Französische Patente: 415760 (Bruchmetallanode, korbförmig), 550891 (Wechselstromelektrolyse

[1]) Vgl. z. B. J. Reitstötter, Herstellung kolloider Lösungen (Dresden 1932); auch J. Reitstötter in A. Brauer und I. D'Ans, Fortschritte in der anorganisch-chemischen Industrie, dargestellt an Hand der deutschen Reichspatente I (1923) 3559, II (1926) 1910, III (1930).

[2]) Vgl. H. Kužel, DRP. 186980, 194348, Brit. P. 25864/1906, Franz. P. 371799, USA. P. 871599, auch A. Lottermoser, Chemiker-Ztg. **32**, 311 (1908).

[3]) Franz Skaupy, Metallkeramik (Berlin 1943).

[4]) Vgl. z. B. DRP. 443742, Brit. P. 423823.

[5]) Vgl. Rossmann, Powdered metals by electrolyted methods, Metal Industry **30**, 321, 396, 468 (1932). Auch M. Passer, Kolloid-Z. **97**, 272 (1941).

Chemische und elektrolytische Herstellung von Metallpulvern.

Verfahren	Ausgangsstoffe	Beispiele
1. Thermische Zersetzung von Metallverbindungen		
a) Verbindung fest, insbesondere pulverförmig	meist Verbindungen von Edelmetallen, ferner feste Karbonyle, feste Metallhydride	Ag_2O, $AuCl_3$, $(NH_4)_4 \cdot (PtCl_6)$, Ti-Hydrid
b) Verbindung dampfförmig	Metallkarbonyle (vgl. A. Mittasch. Ang. Chem. **41**, 827 (1928)	$Ni(CO)_4$ DRP. 473480 u.v.a.
2. Reduktion fester oder flüssiger Verbindungen, insbesondere Oxyde und Halogenide		
a) Durch Gase (H_2, CO) bei höheren Temperaturen	Oxyde (Chloride)	Cu, Fe, Ni, Co, W, Mo USAP. 2142694, DRP. 725828
b) durch elektropositive Metalle (insbesondere Alkali-, Erdalkali-, Erdmetalle) oder deren Hydride meist bei höheren Temperaturen bei Anwesenheit von Verdünnungsmitteln	Oxyde, Halogenide, Doppelhalogenide	Th aus ThO_2 und Ca, Ta aus K_2TaF_7 und Na vgl. Brit. P. 506432, USA. P. 2189640,
c) durch Kohle und andere Metalloide bei höheren Temperaturen	Oxyde	Cu, Fe, Ni, Co, W, Mo DRP. 415173
d) Reduktion schwer löslicher Verbindungen unter wässerigen Lösungen durch Metalle oder gelöste Reduktionsmittel	Schwer lösliche Salze	AgCl durch Zn unter sauerer Lösung
3. Reduktion gelöster Verbindungen Ausfällen aus Lösungen durch unedle Metalle, Metalloide oder durch andere Reduktionsmittel	Salze	Cu aus $CuSO_4$-Lösung durch Al-Pulver (DRP. 648543, Brit. P. 403469), Au aus Goldlösung durch Oxalsäure
4. Elektrolyse		
a) Abscheidung aus gelösten Metallverbindungen an der Kathode	Salze	Cu aus $CuSO_4$-Lösung DRP. 306772 u. a.
b) Reduktion schwer löslicher, mit der Kathode in leitendem Kontakt stehenden Verbindungen	Oxyde oder schwer lösliche Salze	Pb aus $PbSO_4$
c) durch Elektrolyse mit Hg-Kathode und Verdampfen des Hg aus dem gebildeten Amalgam	Lösliche Salze	Ni aus $NiSO_4$-Lösung, Cr aus $Cr_2(SO_4)_3$-Lösung
d) Elektrolyse geschmolzener Verbindungen	Salze	W aus Na-Wolframat oder Li-Wolframat, Ta aus K_2TaF_7, DRP. 514365
5. Kondensation von Metalldämpfen	Flüssige Metalle, feste Metalle	Zn-Staub aus Zn-Dampf, Verdampfen von schwer schmelzbaren Metallen im Lichtbogen, z. B. als Elektrode
6. Herauslösen von Bestandteilen aus Legierungen	Legierungen	Pb-Pulver aus Bleinatrium und Alkohol

zwischen gleichen Metallelektroden), 511428 (zusammengesetzte Anoden, Graphit + Metall), 814500 (Metalle der Eisengruppe, auch Chrom; Zusatz von Harnstoff, Zucker, Glyzerin zum Bad).

Amerikanische Patente: 521991 (= Brit. P. 12381 und 12382/1894 = DRP. 79896 und 79897) und 522415 (mit der Kathode in leitender Verbindung stehende Metallpulver (z. B. Zink) bzw. Graphit werden elektrolytisch überzogen, mit Messing), 585359 (= Brit. P. 17671/1896 = DRP. 87430 und 89289) (Bleiplatten für Sammler), 598313 (faseriges Blei), 821626, 865688 (Nickelflocken für Edison-Sammler), 923411 (Zinkstaub), 936525 (= Franz. P. 367863) (Nickelflocken), 1092206 (Nickel für katalytische Zwecke, erzeugt im Lichtbogen zwischen Nickelelektroden unter Wasser), 1251302 (Abscheidung aus Goldzyanidlaugen), 1254056 (z. B. Kupferpulver, vor allem konstruktive Einzelheiten, Klopfvorrichtung, Uhrwerk, Maßnahmen zum Trocknen und zur Vermeidung der Oxydation des Pulvers), 1365140 (drehbare Kathode in einer hohen Anode, Umlauf des Elektrolyten), 1397008 (= DRP. 362181) (Zinkpulver, gefettete Elektroden), 1440502 (niedrig frequenter Strom), 1732179 (= Franz. P. 638013) (Nickelflocken), 1761016 (Trocknen von Kupferpulver ohne Oxydation), 1777371 (flockiges Kupferpulver), 1977173 (über die ganze zylindrische oder halbkugelförmige, rotierende Kathode gleiche Stromdichte zwecks gleichmäßiger Korngröße).

Erwähnt muß noch werden, daß an Stelle von Metallen in Pulverform vielfach auch solche Verbindungen Verwendung finden können, die leicht durch Abgabe eines oder mehrerer Bestandteile in Metall übergehen. In neuer Zeit sind für diesen Zweck besondere Hydride in Vorschlag gebracht worden[6]).

Lange der Technik bekannt ist die Herstellung von Metallpulvern auf mechanischem Wege. An die Herstellung sogenannter Bronzefarben sei hier erinnert. Neue Gesichtspunkte eröffnen sich aus den Arbeiten zur Verfeinerung der Mahltechnik. Die von E. Podszus entwickelte Wirbelmühle[7]) erlaubt es, selbst zähe Metalle soweit zu zerkleinern, daß die Metalle ihre Eigenfarbe verlieren. Es wird Kupfer z. B. dunkelviolett, Blei oder Eisen fast völlig schwarz. Über die Theorie des Vorganges, Wirkung und Verwendung hat E. Podszus selbst berichtet[8]).

Die Mahlgutteilchen werden durch in der Mühle erzeugte Luft oder Gaswirbel zum gegenseitigen Aufeinanderprallen gebracht und zerschlagen, scheuern und zerreiben sich gegenseitig. Die Wirbelbildung ist Bedingung dafür, daß die Teilchen dauernd im Flug gehalten werden, und zwar in möglichst unregelmäßiger turbulenter Bewegung, um immer wieder zum Anprallen und zur Zerkleinerung in die Arbeitszonen gebracht werden zu können[9]). Daneben hat aber auch heute in der Technik das Prinzip der Schwingmahlung eine große Bedeutung, das darin besteht, daß man liegenden Rohren oder Trägern mit den Mitteln der Schwingungstechnik kreisförmige Schwingungen von naturgemäß sehr kleiner Amplitude aufzwingt. Daneben behauptet die Kugelmühle, insbesondere wenn man sie dergestalt betreibt, daß sie nicht als Fallmühle, sondern als Reibevorrichtung wirkt, ihre Bedeutung[10]). Hierbei wird man zweckmäßig, um Oxydation zu vermeiden, den Mahlprozeß bei Anwesenheit eines indifferenten Dispersionsmittels, wie einem Kohlenwasserstoff, durchführen[11]). Im übrigen sei bemerkt, daß mit Wirbelmühlen auch der Versuch unternommen wurde, plättchenförmige Metallpulver in muldenförmige Teilchen umzuwandeln[12]).

Ein anderer Weg zur Herstellung von Metallpulvern besteht in der mechanischen Zerteilung flüssiger Metalle durch Eingießen flüssigen Metalls beispielsweise in Wasser. Man erhält so im allgemeinen Pulver, die keine einheitliche Korngröße aufweisen[13]). Ein anderer Weg zur Zerteilung des flüssigen Metalls besteht darin, daß geschmolzenes Metall mit festen Stoffen vermischt und dann der fremde Stoff vom zerkleinerten Metall wieder mechanisch oder chemisch entfernt wird[14]). Endlich kann man auch Metall in dünnem Strahl durch einen Strom von Gas zu Pulver zerstäuben. Auch ein Flüssigkeitstropfenstrahl kann zur Zerteilung des flüssigen Metallstrahles verwendet werden[15]). Nach diesen Verfahren werden im allgemeinen Pulver beträchtlichen Feinheitsgrades gewonnen. Die einzelnen Arbeitsweisen unterscheiden sich im wesentlichen durch die apparative Ausgestaltung[16]). Erwähnt soll endlich noch werden, daß naturgemäß die Herstellung von Metallpulvern auch zur Zerstäubung oder Verdampfung von Metallen durch den elektrischen Strom möglich ist[17]).

Des historischen Interesses willen soll nur noch bemerkt werden, daß schon in der Britischen Patentschrift 12523 von 1837 die bewußte Herstellung pulvermetallischen Platins beschrieben und dessen Verwendung zur Herstellung von Sinterkörpern in Vorschlag gebracht worden ist.

---

[6]) Vgl. DRP. 505964, 688289; USA. P. 2107277, 2107279; auch P. P. Alexander, Metals Alloys **8**, 263 (1937); **9**, 45 (1938)

[7]) E. Podszus, Kolloid-Z. **54**, 124 (1931); **56**, 122 (1931).

[8]) E. Podszus, Kolloid-Z. **64**, 129 (1933).

[9]) Vgl. dazu die zahlreichen, auf den Namen Hartstoffabrik Köpenik (Hametag) lautenden Patentschriften, wie 395075, 400307, 405381, 411238, 412197, 412378, 491924, 424344, 435147, 439023, 448608, 442151 442152, 450837.

[10]) Vgl. DRP. 509792, 541468, Österr. P. 109852, auch DRP. 604853

[11]) Vgl. DRP. 531921.

[12]) DRP. 479337.

[13]) Vgl. USA. P. 1834687.

[14]) Vgl. DRP. 390969, 620126, Franz. P. 780698, Brit. P. 443450 und andere.

[15]) Vgl. z. B. DRP. 70348, 79993, 86983, 133346, 144134, 180903, 180904, 264725, 460898, 514623, 685576 u. a.

[16]) Vgl. z. B. weiterhin DRP. 147013, 158679, 116798, 159584, 197094, 422221, 422222, 341906, 479411 u. a.

[17]) Vgl. z. B. DRP. 89062, 176610, 667929, 678799 u. a.

Verantwortlicher Schriftleiter: für das vorliegende Heft Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden. Für die Anzeigen verantwortlich: Walter Altkukatz, Eichwalde-Schulzendorf, Kreis Teltow-Berlin. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Buchdruckerei Albert Hille, Dresden N 6. — Pl. 5.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Prof. Dr. Hans Erbring, München 13, Franz-Joseph-Str. 31

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

Mai 1943

1. Vorsitzender: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Stellv. Vorsitzender: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31
Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32
Schriftführer: Prof. Dr. H. Erbring, Institut für Kunstfaserforschung an der Technischen Hochschule München 13, Franz-Joseph-Str. 31

Neu-Anmeldungen

Durch Wo. Ostwald und H. Netter:

Klingmüller, Georg, cand. med., Kiel, Niemannsweg 98.

Tagesnachrichten

Darmstadt. Dr. phil. habil. B. Eistert, I. G. Farbenindustrie, Ludwigshafen, wurde zum Dozenten für organische Chemie an der Techn. Hochschule Darmstadt ernannt.

Dresden. Dr. Volkmar Klopfer, der bekannt wurde durch seine verschiedenen, auf kolloidchemischer Grundlage aufgebauten Präparate der pharmazeutischen Chemie und der Lebensmittelchemie (Klopfer-Vollkornbrot), ist am 9. 4. 1943 in Dresden verstorben.

Frankfurt a. M. Prof. Dr. H.-J. Schumacher, Direktor des Instituts für Physikal. Chemie der Universität, kehrte nach seinem Fronteinsatz auf seinen Lehrstuhl zurück.

Göttingen. Dr. J. Goubeau, apl. Prof. für anorgan. Chemie der Universität Göttingen, wurde zum Ehrenmitglied der Real Sociedad Española de Fisica y Quimica ernannt.

Leipzig. Prof. Dr. Wolfgang Ostwald, Universität Leipzig, der langjährige verdienstvolle Vorsitzende der Kolloid-Gesellschaft seit deren Gründung im Jahre 1922, begeht am 27. Mai seinen 60. Geburtstag.

München. Prof. Dr. K. Clusius, Direktor des Instituts für physikalische Chemie an der Universität München, erhielt den internationalen Preis der Königlichen Akademie zu Rom.

Rostock. Dr. phil., P. Jordan, o. Prof. für theoret. Physik, erhielt die Planck-Medaille der Deutschen Physikalischen Gesellschaft.

Straßburg. Doz. Dr. rer. nat. habil. H. Harms, Halle, wurde beauftragt, an der Reichsuniversität Straßburg allgemeine und physikalische Chemie zu vertreten.

Doz. Dr. rer. nat. habil. F. Weygand, Heidelberg, wurde beauftragt, vom 1. April die Abteilungsleiterstelle in der chemischen Abteilung des Medizin. Forschungsinstituts der Reichsuniversität Straßburg zu vertreten.

Stuttgart. o. Prof. Dr. G. Grube, Vorsteher des Laboratoriums für physikal. Chemie und Elektrochemie der Techn. Hochschule, Direktor des Instituts für physikal. Chemie der Metalle am KWI. für Metallforschung und Leiter der Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikal. Chemie, feierte am 6. Mai seinen 60. Geburtstag.

Tübingen. Hofrat Prof. Dr. W. Schlenk, Ordinarius für Chemie an der Universität Tübingen und Direktor des Chemischen Instituts, ist am 28. April im Alter von 64 Jahren gestorben.

! *Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung* !

Demnächst beginnt zu erscheinen:

Fortschritte der physikalischen Chemie

herausgegeben von

Dr. P. Harteck — o. Prof. und Direktor des Inst. für physikal. Chemie der Universität Hamburg

Dr. H. Ulich — o. Prof. u. Dir. d. Institutes für physik. Chemie u. Elektroch. der T. H. Karlsruhe i. B.

Zweck und Ziel der Sammlung:

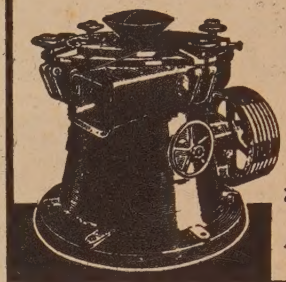
Nach zusammenhängenden, kurzen, kritischen und zukunftsweisenden Fortschrittsberichten auf dem Gebiet der reinen und angewandten physikalischen Chemie besteht zweifellos ein Bedürfnis. Monographien und Handbücher vermögen dieses nicht ausreichend zu befriedigen, auch nicht Einzelabhandlungen in Zeitschriften.

In dieser neuen Sammlung von Einzelarbeiten werden Berichte aus allen Gebieten der physikalischen Chemie erscheinen, die berufene Fachleute über die Fortschritte ihres Arbeitsgebietes in für weitere Kreise der chemischen und physikalischen Wissenschaft und Praxis sowie der Nachbarwissenschaften verständlicher und anregender Weise erstatten.

Die Bändchen erscheinen zwanglos je nach Bedarf in verschiedenem Umfang. Jedes Bändchen ist einzeln käuflich. — Nähere Mitteilungen folgen.

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig

CONDUX-MÜHLEN



Für das Laboratorium, für den Betrieb

vermahlen — zerfasern

— trocken oder naß — weiche, zähe, spröde u. elastische Stoffe aller Art

ZERKLEINERUNGS-MASCHINEN ING. KARL BEHNSEN & CO.

Anfragen sind an den Verlag der Kolloid-Z. zu richten.

A.) Geschäfts- und Kredit-**AUSKUNFTE** innerh. Deutschl. direkt v. Platz RM 0.80 bzw. RM 1.— u. Freiumschlag! (Mit Abweichungen lt. Geschäftsbeding.) — Zur weit. Einführg. erhalten Nicht-Abonnent. nur geg. Einsendg. dies. Scheines ein Verzeichn. d. Auskunftserteiler u. 10 Anfragezettel auf 1 Monat z. Probe. Gesch.-Bed.: grat. u. franko!
B.) **SPEZIALAUSKUNFTE** bei Beteiligungen usw. Nach vorheriger Vereinbarung der Gebühren mit der Zentrale.
C.) **EINZUG von FORDERUNGEN!**
„HANDELS-RAT" R. Sommer & Co., Auskunfts- und Inkassobüro
Postanschrift: Leipzig S. 36. (Als Inkassobüro zugelassen!)

Bitte

beziehen Sie sich bei Bestellungen u. Anfragen auf die

Kolloid-Zeitschrift

Für wichtigen Betrieb wird dringend gesucht eine elektrisch betriebene

Eccozentrifuge

(oder ähnliches Fabrikat) mit möglichst 16 oder 18 Röhrchen sowie dazugehörenden Zentrifugengläsern; sowie ein elektrischer

Brut- oder Trockenschrank

Angebote erbittet

Saatzuchtwirtschaft K. v. Kameke
Streckenthin über Köslin in Pommern

Wir suchen für unsere pharmazeutischen Kolloidbetriebe als Betriebsleiter:

Kolloid- od. **Physikochemiker**
mit abgeschlossener Hochschulbildung;

für unseren pharmazeutischen Konfektionierungsbetrieb als Betriebsleiter:

einen interessierten

approb. Apotheker

Bewerbungen mit Zeugnissen, Lebenslauf an unser Personalbüro erbeten.

W. A. 29443 an **Theodor Steinkopff**, Verlag Dresden-Bl., Residenzstraße 32

In Vorbereitung:

Kunststoffchemie
in Einzeldarstellungen

Unter Mitwirkung namhafter Fachmänner aus Theorie und Praxis herausgegeben von

H. von Euler — Stockholm
E. Jenckel — Aachen
W. Scheele — Celle

ZWECK UND ZIEL DER SAMMLUNG:

Da die in raschem Aufbau befindliche Kunststoffchemie hauptsächlich durch die Technik beeinflußt wurde, ist die rein wissenschaftliche Forschung auf diesem Gebiet noch nicht hinreichend entwickelt und auch das Schrifttum über Kunststoffe vorwiegend von der Praxis und der technischen Anwendung beherrscht. Die rein chemischen Erkenntnisse finden sich meist in nicht allgemein zugänglichen Patenten des In- und Auslands niedergelegt.

Die aber nunmehr notwendige wissenschaftlich-theoretische Behandlung kann angesichts der Fülle des Materials in einer Gesamtdarstellung von einem einzigen Autor jetzt kaum geschaffen werden. Es wird daher die Kunststoffchemie in einzelne Themen aufgelöst und in zwanglos erscheinenden Bändchen behandelt werden.

Mitteilungen über die ersten Bände erscheinen später.

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig